

**UNTERSUCHUNGEN AN PHOSPHATEN
UND ARSENATEN DREIWER TIGER
METALLE (Al, Ga, Fe, Cr)**

Jochen Gallmeier

1973

UNTERSUCHUNGEN AN PHOSPHATEN UND ARSENATEN DREIWERDIGER
METALLE (Al, Ga, Fe, Cr)

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Jochen Gallmeier

München 1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. A. Weiß
2. Prof. Dr. H.P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1973

Ich danke

meinem sehr verehrten Doktorvater, Prof.Dr.A.Weiß, für die wertvollen Diskussionen über diese Arbeit und ihm und allen seinen Mitarbeitern für die guten persönlichen Beziehungen an seinem Lehrstuhl,

meinem Freund und Kollegen, Dr.Ch.Riekel für die Unterstützung bei Arbeiten am AED und mit den verschiedenen Programmsystemen,

Herrn Doz.Dr.G.Huttner für die Überlassung des Programmsystems zur Strukturfaktorenberechnung,

Herrn Dr.D.Philipp für Messzeit und Einführung am AED des Arbeitskreises von Prof.Dr.H.Jagodzinski,

dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Rechenzeit an der TR 440.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsübersicht	1
Einleitung	8
I. <u>Untersuchungen an synthetischen Taranakiten</u>	10
1. Synthesen von Taranakit und seinen Homologen	11
2. Analysen der synthetischen Taranakite	13
3. Thermischer Abbau der Taranakite	15
4. Thermischer Abbau an Einkristallen von Ammonium- chrom- und Kaliumaluminiumtaranakit	22
5. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristal- len von Taranakiten	25
6. Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten der Taranakite	36
7. Ionenaustausch mit Taranakiten	47
II. <u>Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</u>	51
1. Darstellung von Einkristallen und Analyse von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51
2. Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53
3. Bestimmung der Gitterkonstanten und Intensitäts- messung auf dem automatischen Einkristalldiffrak- tometer (AED)	54
4. Raumgruppe, Zahl der Formeleinheiten in der Ele- mentarzelle und Gang der Strukturbestimmung	57
5. Kristallstrukturbestimmung, 1.Schritt: Ohne Be- rücksichtigung der Wasserstoffatome und ohne Un- terscheidung von HPO_4 und PO_4	58
2.Schritt: Versuche zur Verfeinerung der Lage- parameter der Phosphoratome und der Phosphatsauer- stoffatome in der monoklinen Raumgruppe C_i	61
3.Schritt: Die Lagen der Wasserstoffbrückenbindun- gen im $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
6. Diskussion der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit den bisher bekannten Tutttonschen Salzen	66

	Seite
III. <u>Kristallstrukturuntersuchungen an den Verbindungen $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u>	71
1. Darstellung und Analyse von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	72
2. Kristallographische Daten von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74
3. Messung der Reflexintensitäten auf dem AED	75
4. Gang der Kristallstrukturbestimmung von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	76
5. Kristallstruktur von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78
6. Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81
7. Darstellung und Analyse von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85
8. Kristallographische Daten von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86
9. Messung der Reflexintensitäten auf dem AED	88
10. Diskussion der Struktur von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91
11. Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	94
IV. <u>Ternäre Arsenate mit Schichtstruktur</u>	97
Einleitung	97
<u>Materialien und Methoden</u>	97
1. Darstellung der ternären Arsenate	97
2. Analysen der ternären Arsenate	98
3. Röntgenuntersuchungen der ternären Arsenate	98
4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen, Dichten und thermischer Abbau	99
5. Ionenaustausch- und Quellungsreaktionen	100
<u>Ergebnisse</u>	101
1. Ternäre Arsenate des Typs $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2$	102
a) Kristallhabitus und Teilchengröße	102
b) Analysenergebnisse	103
c) Gitterdimensionen	106
d) Thermischer Abbau	111
e) Ionenaustauschvermögen	112
f) Solvatkomplexe	115

	Seite
2. Ternäre Arsenate des Typs $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	117
a) Teilchengröße und Kristallhabitus	117
b) Analysenergebnisse	118
c) Gitterdimensionen	119
d) Thermischer Abbau	123
e) Ionenaustauschvermögen	125
f) Solvatkomplexe	127
3. Ternäre Arsenate des Typs $(\text{H,K})_3\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	128
a) Kristallhabitus und Teilchengröße	128
b) Analysenergebnisse	131
c) Gitterdimensionen	132
d) Thermischer Abbau	135
e) Ionenaustauschvermögen	138
4. Das ternäre Arsenat $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	139
a) Teilchengröße und Kristallhabitus	139
b) Analysenergebnisse	140
c) Gitterdimensionen	141
d) Thermischer Abbau	143
e) Ionenaustauschvermögen	144
f) Solvatkomplexe	146
 V. <u>Anhang</u>	 148
1. Literaturverzeichnis	148
2. Arbeitsvorschrift zur Darstellung der ternären Arsenate	150

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde von Isosteriebetrachtungen ausgehend die Frage geprüft, ob den innerkristallin quellungsfähigen Alumosilicaten analoge Verbindungen dadurch synthetisiert werden können, daß zwei Siliciumatome durch ein Aluminium- und ein Phosphoratom ersetzt werden. Anstelle von Aluminium sollten dabei auch andere geeignete dreiwertige Kationen und anstelle von Phosphor auch Arsen eingesetzt werden können. Damit waren die Untersuchungen auf ternäre Systeme mit Alkali- NH_4^+ - und H_3O^+ -Ionen, dreiwertige Kationen Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und Ga^{3+} und Anionen PO_4^{3-} und AsO_4^{3-} beschränkt.

1. Als erster Verbindungstyp wurden Taranakite und taranakitanaloge Systeme untersucht. In diesem Zusammenhang wurde außer dem bekannten Kalium- und Ammoniumaluminiumtaranakit Rubidium- und Methylammoniumaluminiumtaranakit und Ammoniumchromtaranakit neu hergestellt. Das 18-Hydrat dieser Verbindungen geht unter Erniedrigung des Schichtabstands um 2,1 Å in ein 13-Hydrat über. Bei der Entfernung von mehr Wasser wird die Ordnung des Schichtverbandes stark beeinträchtigt. Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen von Einkristallen und Guinieraufnahmen von polykristallinem Material ergaben die kristallographischen Daten der Tabelle 1.

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8,741(3)	94,73(4)
$\text{H}_6\text{Rb}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8,765(3)	95,40(4)
$\text{H}_6(\text{H}_3\text{NCH}_3)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8,735(3)	95,52(4)
$\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8,75(2)	94,7(5)

Tab.1 Kristallographische Daten der Taranakite

Alle untersuchten Taranakitabkömmlinge kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c-D_{3d}^6$. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ist 6.

Eine vollständige Strukturaufklärung ist wegen der großen Elementarzelle sehr problematisch. Es wurde daher versucht,

auf chemischem Wege den Schichtcharakter der Verbindung herauszuarbeiten. Dazu wurden Kationenaustauschversuche durchgeführt. Die Alkalikationen ließen sich gegen n-Alkylammoniumionen austauschen, wobei der Schichtabstand stark erhöht wurde. Nimmt man an, daß bei diesen Austauschreaktionen die sechszählige Schraubenachse erhalten bleibt, so ergeben sich Elementarkantenlängen in Richtung der Schichtnormalen von bis zu $6 \cdot 34,7 = 208,2 \overset{0}{\text{Å}}$. Bei der Größe der Kristalle bedeutet dies, daß innerhalb eines Kristalls nur wenig Elementarzellen auftreten. Dementsprechend erwies sich die Auswertung als schwierig.

Die Alkylammoniumtaranakite bilden mit Alkanolen Solvatkomplexe. Die Alkanole ordnen sich offensichtlich mit ihrer Alkylkette parallel zu den Alkylammonium-Zwischenschichtkationen. Es bilden sich bimolekulare Schichten der Alkylverbindungen im Schichtzwischenraum aus. Wenn auch bei der Solvatkomplexbildung die sechszählige Schraubenachse erhalten bleibt, betragen die maximalen Identitätsperioden $6 \cdot 45,3 = 271,8 \overset{0}{\text{Å}}$. Man gelangt damit röntgenographisch an die Grenze des Auflösungsvermögens für (hkl)-Interferenzen. Aus Pulveraufnahmen können nur noch qualitative Befunde abgeleitet werden. Für Einkristalluntersuchungen wird man zu höher auflösenden Apparaturen übergehen müssen.

2. Bei der Untersuchung der Stabilitätsbereiche von Taranakiten und bei Versuchen, Arsenatotaranakite darzustellen, wurde eine Reihe neuer Schichtverbindungen gewonnen, deren Schichtcharakter wieder durch Kationenaustauschvermögen mit n-Alkylammoniumchloriden und durch eine sehr begrenzte Befähigung zur Bildung von Schichtsolvatkomplexen nachgewiesen wurde. Formal lassen sich diese Arsenate in vier Gruppen unterteilen (Tab.2).

I. $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(\text{Grad})$	$d(\text{\AA})_{\text{max}}$
$\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,674(4)	6,958(3)	8,834(3)	90,33(10)	44,2
$\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,683(10)	6,96(2)	8,74(2)	90,5(2)	
$\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,964(5)	7,058(3)	8,923(3)	90,33(10)	
$\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$	12,97(2)	7,17(2)	9,08(2)	90,3(1)	

II. $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(\text{Grad})$	$d(\text{\AA})_{\text{max}}$
$\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,778(6)	7,068(4)	8,816(4)	90,43(8)	44,4
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,613(5)	6,981(3)	8,815(3)	90,63(9)	44,2
$\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,76(2)	7,12(2)	8,74(2)	90,6(1)	

III. $(\text{H},\text{K})_3\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})_{\text{max}}$
$(\text{H},\text{K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,383(4)	11,049(8)	4,589(3)	33,5
$(\text{H},\text{K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,33(4)	11,05(6)	4,59(3)	33,8
$\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,382(5)	11,059(6)	4,619(6)	33,4

IV. $(\text{H},\text{K})_2\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})_{\text{max}}$
$(\text{H},\text{K})_2\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,242(4)	13,854(8)	10,621(6)	44,2

Tab.2 Die ternäre Arsenate der vier Gruppen mit den kristallographischen Daten (d_{max} ist der größte durch Reaktion mit n-Alkylammonium-Ionen erhaltene Schichtabstand)

Zwischen den Verbindungen der vier Gruppen scheint ein enger Zusammenhang zu bestehen. Insbesondere fällt der Einfluß des Kations auf das Hydratationsbestreben auf. Mit sehr großen Zwischenschichtkationen erhält man wasserfreie Verbindungen, mit kleinen Kationen dagegen wasserhaltige. Mit Kalium als Zwischenschichtkation wurden eine wasserfreie und zwei wasserhaltige Formen gefunden.

Nach dem Kationenaustausch mit n-Alkylammoniumionen liefern alle diese Verbindungen sehr ähnliche Röntgenaufnahmen. Die Unterschiede entsprechen z.T. nur noch unterschiedlich starken Fehlordnungsgraden. Alle Aussagen in dieser Hinsicht sind aber dadurch erschwert, daß die Austauschgeschwindigkeit wegen der hohen Kationendichte stark herabgesetzt ist und deshalb in vernünftigen Zeiträumen (einige Monate) nur teilweise umgesetzte Präparate erhalten werden.

Die Mehrzahl der zum Ionenaustausch und zur Quellung fähigen Schichtverbindungen konnte bisher nur in sehr feinkristalliner Form erhalten werden. Bei den systematischen Untersuchungen wurden aber einige weitere z.T. sehr gut kristallisierte Phasen erhalten, die näher untersucht wurden. Dazu gehören die Verbindungen $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3) $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pbca} - D_{2h}^{15}$. Die Gitterdimensionen betragen $a = 9,825(7) \text{ \AA}$, $b = 8,620(5) \text{ \AA}$ und $c = 9,676(6) \text{ \AA}$. Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ist 8. Die Kristallstruktur wurde anhand von 1363 dreidimensionalen Intensitätsdaten bis zu einem R-Wert von 0,09 % verfeinert.

	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Al	0.3662(2)	0.1550(3)	0.1683(2)	1,14(2)
P	0.3519(2)	0.0315(2)	-0.1471(2)	1,04(2)
O(1)	0.2159(5)	-0.0123(6)	-0.2099(6)	1,37(7)
O(2)	0.3492(5)	0.0211(6)	0.0118(6)	1,34(7)
O(3)	0.3894(5)	0.2001(6)	-0.1845(6)	1,50(8)
O(4)	0.0394(6)	0.0818(6)	0.2945(6)	1,44(8)
H ₂ O(1)	0.1937(5)	0.2368(6)	0.1153(6)	1,50(8)
H ₂ O(2)	0.4426(6)	0.1737(7)	0.5541(6)	1,66(8)

Tab.3 Die Lageparameter der Atome im $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das Kristallgitter besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von PO_4 -Tetraedern und $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern.

	Abst. ($\text{\AA}$)		Abst. ($\text{\AA}$)
P-O(1)	1,515(5)	Al-O1	1,885(5)
P-O(2)	1,538(5)	Al-O2	1,914(5)
P-O(3)	1,543(5)	Al-O3	1,907(5)
P-O(4)	1,553(5)	Al-O4	1,852(5)
Mittelwert	1,537	Al-H ₂ O1	1,907(5)
		Al-H ₂ O2	1,990(5)
		Mittelw.	1,900

Tab.4 Die Phosphor-Sauerstoff und Aluminium-Sauerstoff-Bindungsabstände im $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Beide Koordinationspolyeder sind nur geringfügig verzerrt.

4) $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c-C_{2h}^6 mit den Gitterdimensionen $a = 10,110(5) \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$, $b = 7,122(3) \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ und $c = 24,41(1) \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$. Der monokline Winkel β beträgt $98,50(8)^\circ$. Die Kristallstruktur von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mit 2372 dreidimensionalen Intensitätsdaten bestimmt. Der R-Wert betrug nach dem letzten Verfeinerungszyclus 0,06 %.

	x	y	z	B($\overset{\text{O}}{\text{\AA}}^2$)
Cr(1)	0	0	0	0,85
Cr(2)	0	0,9382(2)	1/4	0,90
P	0,8596(1)	0,4440(2)	0,1236(1)	0,97
Q(1)	0,7610(5)	0,6027(7)	0,1370(2)	1,52
O(2)	0,9860(5)	0,4381(8)	0,1713(2)	1,77
O(3)	0,9033(4)	0,4906(7)	0,0647(2)	1,57
O(4)	0,7870(5)	0,2451(8)	0,1180(2)	1,75
H ₂ O(5)	0,5778(5)	0,7150(7)	0,0501(2)	1,56
H ₂ O(6)	0,5346(5)	0,3134(8)	0,0642(2)	1,78
H ₂ O(7)	0,3148(5)	0,5382(7)	0,0203(2)	1,63
H ₂ O(8)	0,8945(5)	0,1426(7)	0,2820(2)	1,52
H ₂ O(9)	0,8950(5)	0,7349(8)	0,2829(2)	1,82
H ₂ O(10)	0,8567(5)	0,9377(8)	0,1807(2)	1,93

Tab.5 Die Lageparameter der Atome im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die wesentlichen Bausteine im Kristallgitter von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind isolierte $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder und PO_4 -Tetraeder.

Abstand $\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$		$\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$	
		Cr(1)-H ₂ O(5)	1,968(1)
P-O(3)	1,531(2)	Cr(1)-H ₂ O(6)	1,968(1)
P-O(2)	1,533(2)	Cr(1)-H ₂ O(7)	1,983(1)
P-O(3)	1,549(2)	Cr(2)-H ₂ O(8)	1,974(1)
P-O(4)	1,543(2)	Cr(2)-H ₂ O(9)	1,975(1)
Mittelwert	1,539	Cr(2)-H ₂ O(10)	1,971(1)
		Mittelwert	1,973

Tab.6 Die Phosphor-Sauerstoff- und Chrom-Sauerstoff-bindungsabstände im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die mittlere Phosphor-Sauerstoff-Bindungslänge unterscheidet sich nur um 0,002 Å. Dies liegt innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

5) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin und kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c} - \text{C}_{2\text{h}}^5$. Die Gitterdimensionen sind $a = 6,090(3)$ Å, $b = 12,279(6)$ Å, $c = 9,031(4)$ Å und $\beta = 107,16(8)^\circ$. Die Kristallstruktur wurde anhand von 1748 dreidimensionalen Intensitätsdaten bestimmt.

	x	y	z	B(Å ²)
P	0,2381(2)	0,6407(1)	0,1057(1)	1,01(2)
NH ₄	0,3838(8)	0,3418(3)	0,1454(5)	1,95(7)
O(1)	0,3851(6)	0,7279(3)	0,0613(4)	1,69(5)
O(2)	0,0415(6)	0,6902(3)	0,1545(4)	1,92(6)
O(3)	0,3887(6)	0,5676(3)	0,2330(3)	1,50(5)
O(4)	0,1312(7)	0,5653(3)	-0,0376(3)	1,94(6)
H ₂ O(1)	0,0189(6)	0,1040(2)	-0,1621(3)	1,52(5)
H ₂ O(2)	0,1723(6)	0,1043(3)	0,1591(3)	1,54(4)
H ₂ O(3)	0,2865(5)	-0,0690(2)	-0,0085(3)	1,37(5)
Cr	0	0	0	0,79(1)

Tab.7 Die Lageparameter der Atome
im $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	(Å)		(Å)
P-O(1)	1,525(2)	Cr - H ₂ O(1)	1,977(2)
P-O(2)	1,521(2)	Cr - H ₂ O(2)	1,983(2)
P-O(3)	1,535(2)	Cr - H ₂ O(3)	1,962(2)
P-O(4)	1,572(2)	Mittelwert	1,974
Mittelwert	1,538		

Tab.8 Die Phosphor-Sauerstoff- und Chrom-Sauerstoff-
bindungsabstände im $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Es hat sich herausgestellt, daß $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ einen neuartigen Vertreter der Tutttonschen Salze darstellt.

An die Stelle des zweiwertigen Kations tritt hier Cr^{3+} . Zum Ladungsausgleich sind die Sulfatgruppen durch Hydrogenphosphat und Phosphat ersetzt. Versuche, durch Ernie-
drigung der Symmetrie eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Phosphat- und Hydrogenphosphatanionen zu finden, brachten nur eine geringfügige Verbesserung des R-Wertes (0,002 %).

Einleitung

Bei Isosteriebetrachtungen werden die Systeme $2\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$, $2\text{SiO}_2/\text{BPO}_4$ und $2\text{SiO}_2/\text{AsO}_4$ als klassische Beispiele zitiert. AlPO_4 bildet z.B. die gleichen kristallinen Modifikationen wie SiO_2 , eine quarzartige, eine cristobalitartige und eine tridymitartige. Von dieser Isosteriebetrachtung her könnte man grundsätzlich erwarten, daß den Silicaten ähnliche Systeme durch paarweisen Ersatz von zwei Si-Atomen durch kleine Atome in der Oxidationsstufe +3 und +5 abzuleiten sind. Anstelle von SiO_4 -Tetraedern sollten hier Me^{+3}O_4 - und Phosphat- oder Arsenattetraeder auftreten. Die vorliegende Arbeit ist von derartigen Überlegungen ausgegangen. Entsprechend den Zielsetzungen des Arbeitskreises sollte dabei besonderen Wert auf Verbindungen mit Schichtstruktur und beweglichen Gittern gelegt werden. Hinweise auf derartige Verbindungen hatten sich bei ersten Untersuchungen von Taranakit, einem Aluminiumphosphat der Zusammensetzung $\text{H}_6(\text{K}, \text{NH}_4)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ mit noch unbekannter Schichtstruktur ergeben.

Es ist charakteristisch für viele Schichtsilikate, daß innerhalb der starren Schichten einzelne Ionensorten durch andere vollständig ersetzt sein können, ohne daß sich die Eigenschaften nennenswert ändern. So existieren z.B. ein dem Beidellit $\text{M}_x^+(\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10})$ analoges Eisensilicat, der Nontronit, $\text{M}_x^+(\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10})$, ein Chromsilicat, $\text{M}_x^+(\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10})$, der Wolchonskoit und gemischte Systeme, die sowohl Aluminium, Eisen und Chrom enthalten. Eine Frage, die in der vorliegenden Arbeit angeschnitten werden sollte, war die Möglichkeit der Darstellung von Chrom- und Eisentaranakiten. Entsprechend war auch der Ersatz von Phosphat durch Arsenat zu studieren.

Schichtsilicate vom Typ des Montmorillonits sind zum Kationenaustausch und zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Die in der obigen Arbeit hergestellten Verbindungen sollten darauf geprüft werden, ob auch diese Eigenschaften in formal silicatanalogen Verbindungen anzutreffen sind.

Aus dem Auftreten einer Schichtstruktur, dem Kationenaustausch und dem innerkristallinen Quellvermögen kann noch nicht darauf zurückgeschlossen werden, daß die untersuchten Systeme tatsächlich silicatanalog im Sinne der Isosteriebetrachtung sind. Es sollten daher möglichst viele Informationen über die Strukturen dieser Phasen gesammelt werden.

Unter den aufgezeigten Gesichtspunkten stand stofflich eine extrem große Auswahl zur Verfügung. Die eigene Arbeit konzentrierte sich auf die Untersuchung von Verbindungen mit einwertigen Alkali- bzw. Ammoniumionen, dreiwertigem Aluminium, Chrom, Eisen und Gallium mit Phosphat bzw. Arsenat. Der Vollständigkeit halber wurden in diese Untersuchungen auch ein hydratisiertes Phosphat des Aluminiums und des Chroms mit einbezogen.

I. Untersuchungen an synthetischen Taranakiten

Die Minerale Taranakit, Palmerit und Minervit stimmen in den chemischen Analysen überein und haben gleiche Debye-Scherrer-Diagramme. Deswegen hat man sich auf den gemeinsamen Namen Taranakit geeinigt. Taranakit kommt in von Tieren bewohnten Höhlen vor (1) und ist möglicherweise durch sauren Abbau von Tonmineralen durch aus Tierexkrementen stammende Phosphate entstanden. Die in der Literatur berichteten Analysen deuten auf die Stöchiometrie $H_6(K, NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$ hin (2,3,5,6). Da die Struktur der Verbindung nicht bekannt ist, ist die angegebene Formel rein formal. So ist z.B. nicht bekannt, ob die Protonen als H_3O^+ formuliert werden müssen oder an Phosphat gebunden als HPO_4^{2-} vorliegen. Es ist außerdem nicht bekannt, ob nicht ein Teil des Wassers in Form von OH^- -Gruppen an Aluminium gebunden ist. Wegen des hohen Gehalts an Protonen ist dies allerdings unwahrscheinlich.

Synthetischer Taranakit wurde von J.P.Smith und W.E.Brown (3) röntgenographisch untersucht. Sie bestimmten die Kristallklasse als hexagonal mit den Achsen $a = 8,71$ und $c = 96,1 \text{ \AA}$. Hilke (4) untersuchte sehr kleine synthetische Taranakitkristalle und bestimmte die Gitterparameter $a = 8,71$ und $c = 16,0 \text{ \AA}$. Durch thermischen Abbau konnte er das 18-Hydrat in eine Form mit 13 Molen Wasser pro Formeleinheit überführen. Die c-Achse dieser Form betrug $13,8 \text{ \AA}$. Hilke beschreibt den Ionenaustausch von Taranakit mit Dodecylammoniumchlorid als ausgesprochen langsam verlaufend und fand Schichtabstände von $26,8$ und $29,4 \text{ \AA}$.

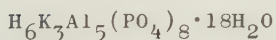
In dieser Arbeit sollten Taranakite mit unterschiedlichen Alkalikationen und wenn möglich auch unterschiedlichen dreiwertigen Ionen synthetisiert werden. Dabei sollte besonderen Wert auf die Bildung von Einkristallen gelegt werden.

1. Synthesen von Taranakit und seinen Homologen

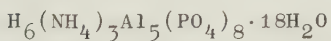
Die Synthesen der Taranakite verliefen nach folgendem Schema. Es wurde eine Lösung von MeCl_3 und H_3PO_4 im molaren Verhältnis 5:8 vorgelegt. Diese Lösung wurde dann mit einer MeOH -Lösung tropfenweise bis zu schwach sauren pH-Werten (2,5 bis 4,5) versetzt. Bei einem bestimmten pH-Wert, der für die einzelnen Taranakitabkömmlinge verschieden ist, entstanden Niederschläge, die anfangs röntgenamorph waren. Nach längerem Altern über der Mutterlauge bei Temperaturen von 65 bis 100°C wurden diese Niederschläge kristallin und konnten abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden.

Als Kriterium für die Zuordnung zur Taranakitgruppe wurde in allen Fällen das Röntgenbild herangezogen. Schlecht kristallisierte Präparate oder solche, in denen die charakteristischen Taranakitinterferenzen fehlten, blieben unberücksichtigt. Desgleichen wurden Präparate ausgeschieden, in denen sich Verbindungen der Leukophosphit- oder der Variscit-Strengit-Reihe gebildet hatten.

Im einzelnen wurden die folgenden Taranakitverbindungen synthetisiert.



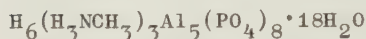
ein farbloses, meist in kugeligen polykristallinen Aggregaten anfallendes, feinkristallines Pulver. Unter dem Mikroskop sind nach dem Verreiben der kugeligen Aggregate kleine, regelmäßig sechseckig geformte dünne Kriställchen zu erkennen. Ganz selten waren Kristallite von der Größenordnung 0,1 mm zu finden.



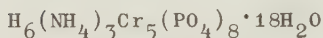
ebenfalls farbloses feinkristallines Pulver. Häufig in kugeligen polykristallinen Aggregaten anfallend. Einkristalle konnten nicht isoliert werden.



Diese Verbindung fällt nur in den schon beschriebenen kugeligen Aggregaten an, die hier bis zu 2 mm groß sind und sich durch vorsichtiges Zerreiben zwischen weichem Papier in einzelne Einkristalle aufspalten lassen. Auch diese Verbindung ist farblos.



fällt als farbloses feinkristallines Pulver an.



der einzige Taranakitabkömmling, bei dem es gelang, als dreiwertiges Kation anstelle des Aluminiums Chrom einzubauen. Die Verbindung bildete sich in regelmäßig sechseckigen Kristallen von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser und ca. 0,03 mm Dicke bei sechswöchigem Altern bei 80°C eines kolloidartigen Ammoniumchromphosphatniederschlages. Es gelang nicht, die Bildungsbedingungen für den Ammoniumchromtaranakit reproduzierbar zu erkennen. Im System $\text{Me}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ existiert eine Reihe von alkalireicheren dunkelgrünen Alkalichromphosphaten mit einem $\text{Cr} : \text{PO}_4$ -Verhältnis von 0,75 bis 1,0 ($\text{Cr} : \text{PO}_4$ im Taranakit beträgt 0,625), deren Stabilitätsbereich sich im Dreistoffsystem $\text{Me}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ mit dem des Chromtaranakits überlagert. Auf diese alkalireicheren Alkalichromphosphatphasen des Lithiums, Natriums und des Kaliums soll hier nicht näher eingegangen werden. Auch bei den Aluminiumtaranakiten lag die Schwierigkeit bei der Darstellung im Auffinden des Bereichs im Dreistoffsystem, bei dem nur die Taranakitphase beständig war. Variscit, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Leukophosphitanaloge des Aluminiums wie $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und die entsprechende Kaliumverbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bildeten sich häufig bei zu langem Altern und bei höheren Temperaturen.

2. Analysen der synthetischen Taranakite

Für die Analysen wurden jeweils 200 bis 800 mg der Verbindungen in konzentrierter HCl gelöst. Die Alkalimetalle Kalium und Rubidium wurden flammenphotometrisch, der Stickstoff in der Ammonium- und der Methyllummoniumverbindung nach Kjeldahl bestimmt. Die Aluminiumgehalte wurden komplexometrisch mit EDTA und Xylenolorange als Indikator ermittelt. Die Analyse des Chroms erfolgte gravimetrisch sowohl wie auch flammenphotometrisch und Phosphat wurde gravimetrisch nach Fällung mit Ammoniummolybdat bestimmt. Die Wassergehalte ermittelten wir gravimetrisch durch thermischen Abbau.

Die Tabelle 8 zeigt die theoretischen Werte der einzelnen Taranakitabkömmlinge, bezogen auf die Summenformel $\text{H}_6\text{Me}_3^{1+}\text{Me}_5^{3+}(\text{PO}_4)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und die gefundenen Analysenwerte. Vom Chromtaranakit konnten keine Analysen gemacht werden, da die erhaltenen Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen gebraucht wurden, und polikristalline Präparate mit anderen, röntgenamorphen Ammoniumchrom(III)-polyphosphaten verunreinigt waren.

$H_6(NH_4)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$	%gef	%th	Molverh.
NH_4	4,3	4,23	3,0
Al	10,7	10,55	5,0
PO_4	58,9	59,40	7,8
H_2O	25,6	25,35	17,9

$H_6(CH_3NH_3)_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$			
CH_3NH_3	7,1	7,28	2,9
Al	10,3	10,21	5,0
PO_4	57,6	57,51	8,0
H_2O	24,6	24,54	18,0

$H_6Rb_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$			
Rb	17,6	17,31	3,1
Al	9,02	9,11	5,0
PO_4	52,7	51,29	8,3
H_2O	21,8	21,89	18,2

$H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$			
K	8,6	8,74	3,1
Al	9,8	10,05	5,0
PO_4	59,7	56,60	8,7
H_2O	24,9	24,16	19,1

Tab.8 Die Analysenergebnisse der synthetischen Taranakite

3. Der thermische Abbau der Taranakite

Zur stärkeren Differenzierung der Formel ist eine eingehende Information über die Bindung des Wassers notwendig. Zur Aufklärung wurde ein isobarer thermischer Abbau durchgeführt. In einigen Fällen wurde auch thermisch unter Verwitterungsbedingungen abgebaut.

Frühere Untersuchungen des Wasserabbaus von Taranakit (4) weisen darauf hin, daß bei der thermischen Entwässerung eine Taranakitphase mit ca. 13 Molen H_2O pro Formeleinheit entsteht, bevor das Gitter ganz zusammenbricht. Beim Übergang zur Form mit 13 H_2O pro Formeleinheit soll der Schichtabstand sprunghaft auf ca. $13,8 \text{ \AA}$ sinken.

Um die Gewichts-Temperaturkurven von Taranakiten aufzunehmen, wurden Pulver von synthetischen Taranakiten, die bei Zimmertemperatur gewichtskonstant getrocknet waren, in einer geschlossenen Glasapparatur unter Wasserdampfdruck von 17 bis 22 mm Hg (entsprechend einer Temperatur von 19 bis 25^0) langsam aufgeheizt. Der untere Teil der Glasapparatur mit dem Präparat tauchte dabei in die Flüssigkeit eines Thermostaten. Die Probe wurde ein bis zwei Tage bei der jeweiligen Temperatur belassen. Dann wurde das Wägegläschen, in dem sich die Probe befand, mit einem Deckel geschlossen und gewogen. Gleichzeitig mit dem zu wiegenden Präparat wurde eine Anzahl Lindemanngläserchen, die mit der gleichen Substanz gefüllt waren, miterhitzt. Bei den in den Abbildungen des thermischen Abbaus mit einem Pfeil bezeichneten Temperaturpunkten wurden diese Proben luftdicht verklebt und röntgenographisch untersucht. So konnte der Temperaturabbau auch röntgenographisch verfolgt werden. Die Abbildungen 1, 2 und 3 zeigen die Gewichts-Temperaturkurven von Rubidium-, Methylammonium- und Kaliumaluminiumtaranakit (Die beim Abbau auftretenden Schichtabstände sind in der Tabelle 9 aufgeführt).

Schichtabstände in Å von			
	Rubidium- taranakit	Methylammonium- taranakit	Kalium- taranakit
Temp.	$d[\overset{\circ}{\text{Å}}]$	$d[\overset{\circ}{\text{Å}}]$	$d[\overset{\circ}{\text{Å}}]$
20°	15,8	15,8	15,8
61°	15,5	15,5	15,5
87,5°	15,0	14,5	15,5
92°	14,7	14,0	15,2
122°	13,8	amorph	13,8
152°	amorph		amorph

Tab.9 Röntgenographische Verfolgung des Abbaus
bei Rubidium-, Kalium- und Methylammonium-
taranakit

Auf der Ordinate sind die Gewichte in Prozenten der luftgetrockneten Ausgangssubstanz und auf der Abszisse die jeweiligen Trocknungstemperaturen aufgetragen.

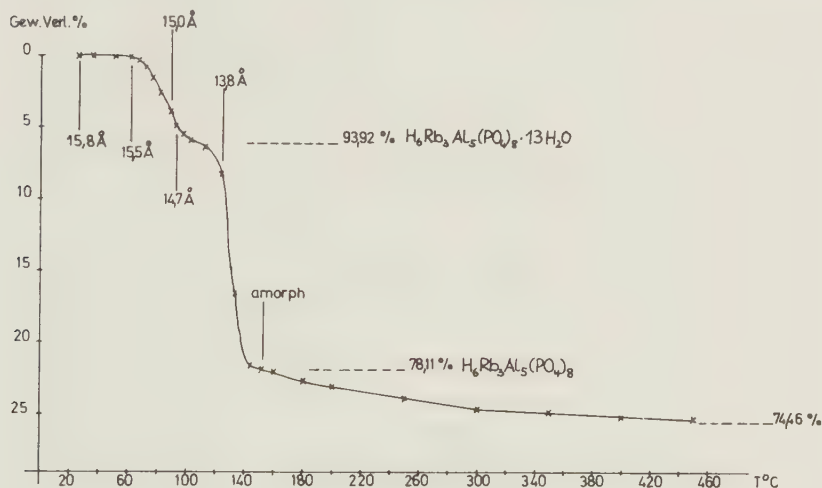


Abb. 1 Der thermische Abbau von Rubidiumaluminiumtaranakit

Die Gewichtstemperaturkurve des Rubidiumtaranakits zeigt im Temperaturbereich bis 50°C einen horizontalen Verlauf. Bis zu dieser Temperatur ist die Verbindung stabil. Im Temperaturbereich von 60 bis 90° verliert die Verbindung ca. 6 % an Gewicht. Zwischen 90 und 115° liegt eine deutliche Abflachung, eine Stufe in der Gewichtstemperaturkurve. Über 120° fällt die Kurve steil ab, und verläuft dann von 145 bis 152° fast parallel zur Abszisse. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben in der Literatur gut überein. Die Stufe in der Gewichtstemperaturkurve entspricht einem Verlust von 5 Molen Wasser. Bei Rubidiumtaranakit entsprechen 5 Mole Wasser einem Gewichtsverlust von 6,08 %. In der Abbildung 12 ist der theoretische Wert für den Verlust von 5 Molen Wasser eingetragen. Die restlichen 13 Mole Wasser des

Taranakits werden bei weiterer Temperatursteigerung zwischen 110 und 150°C abgegeben, ohne daß eine weitere stabile Hydratstufe zu erkennen ist.

Die röntgenographische Verfolgung des Wasserabbaus des Rubidiumtaranakits anhand der (006)-Interferenz zeigt eine kontinuierliche Abnahme des Schichtabstandes von 15,8 Å bei 20°C auf 13,8 Å bei 122°C. Es fällt auf, daß der Schichtabstand von 13,8 Å dem 13-Hydrat des Taranakits entspricht, auch noch bei Präparaten auftritt, die etwas stärker entwässert sind, während der ursprüngliche Schichtabstand von ca. 15,8 Å schon bei geringen Wasserverlusten absinkt (bei einem Gewichtsverlust von 0,2 % beträgt der Schichtabstand nurmehr 15,5 Å). Die röntgenographischen Untersuchungen lassen darauf schließen, daß bei der Entwässerung von Rubidiumtaranakit ein 13-Hydrat als einzige stabile Hydrat-Zwischenstufe auftritt. Der Schichtabstand fällt kontinuierlich von anfänglich 15,8 auf 13,8 Å; dieser Wert ist der Schichtabstand des 13-Hydrats. Bei 152°C ist Rubidiumtaranakit vollständig entwässert und röntgenamorph.

Von 160 bis 450° verliert Rubidiumtaranakit nochmal 3,31 % an Gewicht. Dies entspricht ziemlich genau drei Molen Wasser (theoretisch 3,55 %). Der theoretische Wert ist bei 450° noch nicht erreicht.

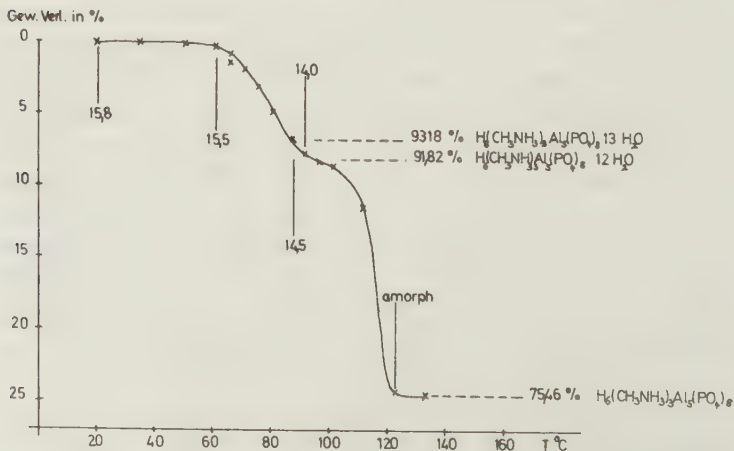


Abb. 2 Der thermische Abbau von Methylammoniumaluminiumtaranakit

Der thermische Abbau des Methylammoniumtaranakits verläuft ähnlich wie bei der Rubidiumverbindung. Bis 50°C ist die Verbindung stabil. Die Gewichts-Temperaturkurve fällt zwischen 60 und 85° steil ab, zeigt dann zwischen 90 und 100° eine deutliche Abflachung und fällt über 110° wieder steil ab. Bei 125 bis 130° ist die Verbindung vollkommen entwässert. Die Abflachung zwischen 90 und 100° entspricht einem Gewichtsverlust von ca. 8% , während der Abbau von 5 Molen Wasser beim Methylammoniumtaranakit einen Gewichtsverlust von $6,82\%$ hervorrufen sollte. Die Abflachung in der Gewichtstemperaturkurve des Methylammoniumtaranakits läßt auf eine stabile Hydratzwischenstufe mit 12 Molen H_2O pro Formeleinheit schließen, deren Auftreten mit dem größeren Raumbedarf des Methylammoniumions zu erklären ist. Der Schichtabstand sinkt auch hier bei der Entwässerung langsam ab und beträgt bei 92°C $14,0^{\circ}\text{\AA}$. Bei 122°C ist die Verbindung röntgenamorph.

Beim thermischen Abbau des Kaliumtaranakits ist die Stufe in der Gewichts-Temperaturkurve nicht so deutlich ausgeprägt. Bis 50° ist die Verbindung stabil. Über 60° setzt ein deutlicher Abbau ein, der nur bei ca. 80° eine ange-deutete Stufe zeigt. Von 120°C an nimmt die Gewichts-Temperaturkurve deutlich an Steilheit zu und verläuft dann von 140 bis 150°C etwas flacher. Bis 450° verliert Kaliumtaranakit $24,2\%$ an Gewicht. Dieser Wert entspricht 21 Molen Wasser. Wie beim Rubidiumtaranakit werden die letzten drei Mole Wasser sehr zögernd über einen Temperaturbereich von 140 bis 450° abgegeben.

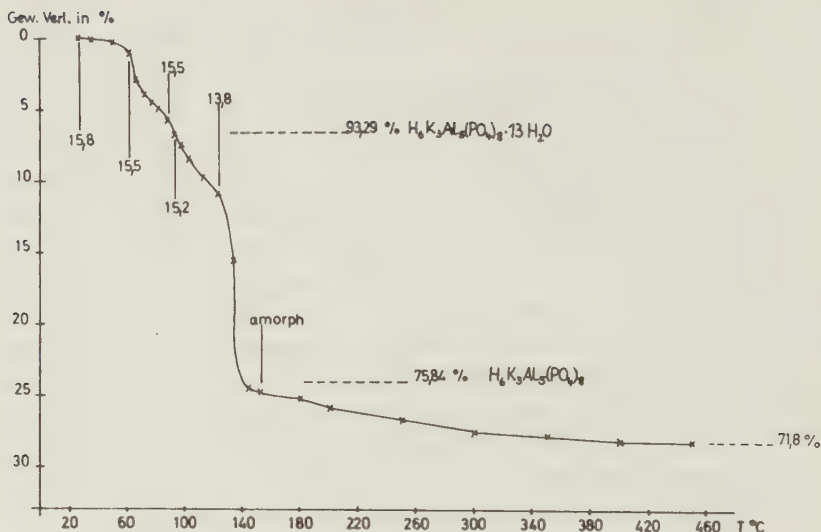


Abb. 3 Der thermische Abbau von Kaliumaluminiumtaranakit

Die röntgenographische Verfolgung des thermischen Abbaus zeigt ab 60° ein Absinken des Schichtabstandes. Von 15,8 Å bei Zimmertemperatur fällt er auf 15,5 Å bei 61° und beträgt bei 92° 15,2 Å. Bei dieser Temperatur entspricht der Gewichtsverlust gerade fünf Molen Wasser, doch der Schichtabstand von 15,2 Å liegt wesentlich über dem Wert von 13,8 Å, der für das 13-Hydrat zu erwarten wäre. Erst bei 121° und einem Gewichtsverlust von ca. 11 % tritt dieser Schichtabstand von 13,8 Å auf. Aus dem Verlauf der Gewichts-Temperaturkurve des Kaliumtaranakits ist also keine stabile Hydratstufe zu erfassen, obwohl die unterschiedliche Steilheit der Abbaukurve daraufhinweist, daß die Wassermoleküle im Zwischenschichtraum unterschiedlich fest gebunden sind.

Alle untersuchten Taranakite zeigten nach dem Erreichen der amorphen wasserfreien Stufe noch einen zusätzlichen Gewichtsverlust, der ziemlich genau drei Molen H_2O entsprach.

Offensichtlich rührt dieses Wasser von den sechs Protonen her, so daß eine Formulierung mit HPO_4^{2-} -Anionen sinnvoll erscheint. Die Ergebnisse lassen allerdings noch keine Entscheidung darüber zu, ob die Protonen in allen Hydratstufen an die Phosphattetraeder gebunden sind, oder ob sie in der wasserreichen Form als Hydroniumionen vorliegen. In der Lösung bestünde kein Zweifel darüber, daß HPO_4^{2-} -Ionen vorliegen müssen. Rückschlüsse daraus auf die Festkörperchemie sind aber zumindest problematisch.

Während also bei der Wasserabgabe bei allen untersuchten Proben mehr oder weniger deutliche Stufen beobachtbar sind, ändert sich der Schichtabstand im Bereich von 15,8 bis ca. 14,7 Å^o mehr oder weniger kontinuierlich. Es ist nicht anzunehmen, daß dies regelmäßigen Abständen entspricht. Wahrscheinlich treten innerhalb eines Kristalls unterschiedliche Schichtabstände in statistischer Folge auf, und der Röntgenstrahl mittelt über diese. In den Pulverdiagrammen sind wegen des Linienreichtums höhere Ordnungen der 001-Interferenzen nicht zu erkennen. Eine experimentelle Entscheidung über nichtintegrale 001-Serien war daher nicht möglich. Deshalb wurde versucht, durch die Untersuchung des Abbaus von Einkristallen zu weitergehenden Aussagen zu gelangen.

4. Untersuchung des Thermischen Abbaus an Einkristallen von Ammoniumchrom- und Kaliumaluminiumtaranakit

Für den Abbau von Einkristallen standen Ammoniumchrom- und Kaliumaluminiumtaranakit zur Verfügung. Beim Abbau der Kristalle dieser Verbindungen wurde jeweils gleich vorgegangen.

Ein einzelnes Kriställchen von ca. 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser und 0,03 mm Dicke wurde 6 Stunden bei 96° gehalten. Der Wasserdampfdruck betrug wie bei den vorher beschriebenen Versuchen 17 bis 22 mm Hg. Die Weißbergaufnahmen der (0 $\bar{1}1$)-Äquatoren zeigten in erster Näherung das unveränderte Ausgangsgitter. Nur ganz schwach waren die (00 $\bar{1}$)-Reflexe der neuauftretenden 13,8 Å - Achse zu erkennen, z.B. beim Ammoniumchromtaranakit der Reflex (0012) mit einem θ -Wert von $6,4^{\circ}$ (CuK α). Die (h $\bar{1}1$)-Reflexe waren ganz schwach in der c-Richtung ausgeschwänzt. Die Intensitäten der neu auftretenden Reflexe und der Ausschwänzungen waren sehr schwach. In 6 Stunden bei 96° wurden die Einkristalle also kaum abgebaut.

Deutlicher war die Entwässerung zu beobachten, wenn man den Kristall 15 Stunden bei $111,5^{\circ}\text{C}$ hielt. Die Intensitäten der um fünf Mole Wasser pro Formeleinheit ärmeren Form waren nun in der gleichen Größenordnung wie die der Ausgangsverbindung. Im Kristall waren bei dieser Temperatur beide Formen ungefähr zu gleichen Teilen enthalten. Zwischen den ursprünglichen und den neuen (0 $\bar{1}1$)-Reflexen war der Untergrund etwas verstärkt. Die Reflexe des alten und des neuen Gitters hoben sich aber aus diesem Untergrund deutlich ab. Tabelle 10 zeigt die d-Werte und die dazu gehörenden Achsen des alten und des neu auftretenden Gitters, wie sie auf der (0 $\bar{1}1$)-Ebene eines 15 Stunden bei $111,5^{\circ}\text{C}$ gehaltenen Chromtaranakitkristalls zu beobachten sind.

Für einen Kristall von Kaliumaluminiumtaranakit, der unter ähnlichen Bedingungen (24 h, 116°) abgebaut wurde, sind diese Werte in Tabelle 11 zusammengestellt.

$d(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	18-Hydrat 00 ℓ	13-Hydrat 00 ℓ	18-Hydrat $c(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	13-Hydrat $c(\overset{\circ}{\text{\AA}})$
14,25		006		85,5
7,89	0012		94,7	
6,91		0012		83,0
3,95	0024		94,68	
3,437		0024		82,5
3,16	0030		94,92	
2,778		0030		83,3
2,63	0036		94,57	
2,3075		0036		83,2
1,969	0048		94,51	
1,1511		0072		83,0

Tab.10 (00 ℓ)-Reflexe eines $\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls, der 15 h bei 111,5°C gehalten wurde

$d(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	18-Hydrat 00 ℓ	13-Hydrat 00 ℓ	18-Hydrat $c(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	13-Hydrat $c(\overset{\circ}{\text{\AA}})$
14,25		006		85,5
7,89	0012		94,7	
6,91		0012		83,0
3,95	0024		94,68	
3,437		0024		82,5
3,16	0030		94,92	
2,778		0030		83,3
2,63	0036		94,57	
2,308		0036		83,2
1,969	0048		94,51	
1,1511		0072		83,0

Tab.11 (00 ℓ)-Reflexe eines $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -Kristalles, der 24 h bei 116°C gehalten wurde

Die Ergebnisse des thermischen Abbaus von Taranakit-einkristallen zeigen, daß sich der Schichtabstand bei der Entwässerung sprunghaft von $15,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ auf $13,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ verringert. Bei vorsichtigem Abbau sind Kristalle zu erhalten, in denen einzelne Schichtpakete noch den ursprünglichen Schichtabstand des 18-Hydrats aufweisen, während andere schon zum 13-Hydrat entwässert sind und einen Schichtabstand von $13,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ haben.

Die Deutung der Beobachtung, daß der thermische Abbau bei Pulvern und Einkristallen unterschiedlich verläuft, ist nicht willkürfrei. Eine statistische Folge unterschiedlicher Abstände innerhalb eines Kristalls wurde bei den Versuchen mit Einkristallen in keinem Fall beobachtet. Zur Erklärung der mehr oder weniger kontinuierlichen Schichtabstandsabnahme der Pulverpräparate muß daher auch eine Schwankungsbreite in der chemischen Zusammensetzung diskutiert werden.

5. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Taranakiten

Vom Ammoniumchromtaranakit wurden die am besten ausgebildeten Kristalle erhalten. Sie hatten die Form von sechseckigen Blättchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,2 mm und ca. 0,03 mm Dicke. Diese Größe war gerade noch ausreichend für Einkristalluntersuchungen. Zur besseren Handhabung wurden die Kriställchen in Lindemannglasröhrchen eingebracht. Es wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen mit drei verschiedenen Orientierungen des Kristalls angefertigt. Der Kristall wurde 1. um die Achse senkrecht zur Blättchenebene ($= [001]$), 2. um die Achse durch zwei gegenüberliegende Ecken in der Blättchenebene ($= [100]$) und 3. um die Normale zu einer Sechseckkante in der Blättchenebene ($= [110]$) gedreht. Zwischen der zweiten und der dritten Drehrichtung liegt ein Winkel von 30 Grad. Die Abbildung 4 zeigt die verschiedenen Drehrichtungen bei den Weißenberg und Drehkristallaufnahmen.

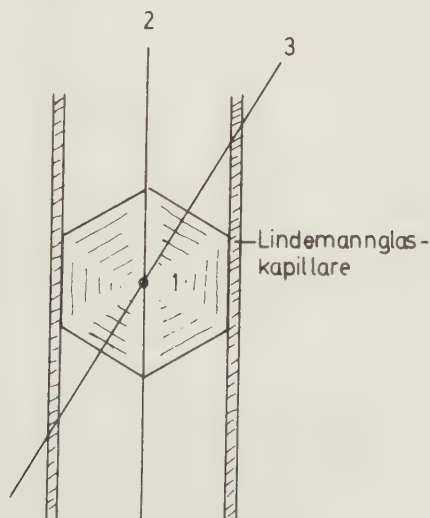


Abb.4 Drehrichtung des Taranakitkriställchens bei Weißenberg- und Drehkristallaufnahmen

Aus der Drehkristallaufnahme um die Blättchennormale (Drehrichtung 1) ergab sich eine Identitätsperiode von von 94 bis 96 Å. Die verwendete Strahlung war $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ mit der mittleren Wellenlänge von 1,5418 Å. Die Tabelle 12 zeigt die Schichtlinienabstände und die daraus errechneten Identitätsperioden

Abstand der Schichtlinie vom Ag. in mm	Schicht n	Identitäts- periode (Å)	n·d (Å)
0,4	1		
0,9	2		
1,4	3	31,587	94,8
1,85	4	23,942	95,5
2,3	5	19,266	96,3
2,8	6	15,850	95,0
3,2	7	13,889	97,2
3,7	8	12,037	96,4
4,2	9	10,629	95,7
4,7	10	9,523	95,3
5,2	11	8,633	94,8
5,75	12	7,835	94,0
5,75	12	7,835	94,0
6,75	14	6,723	94,0
7,2	15	6,305	94,9
7,85	16	5,835	93,3
8,2	17	5,603	95,2
8,9	18	5,197	93,4
9,9	20	4,720	94,4
10,3	21	4,557	95,8
11,0	22	4,301	94,6

Tab. 12 Schichtlinienabstände und Identitätsperioden in der Richtung der Blättchennormale aus der Drehkristallaufnahme mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung

Verwendet man, um die einzelnen Schichten besser aufzulösen, $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, so findet man bei gleicher Orientierung des Kristalls die Schichtlinienabstände wie sie in der Tabelle 13 angegeben sind. Aus den Drehkristallaufnahmen bei dieser Orientierung des Kristalls läßt sich die Identitätsperiode in der Blättchennormale auch bei Verwendung von $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ Strahlung mit der mittleren Wellenlänge von $2,2909 \text{ \AA}$, nicht genauer als zwischen 94 und $96 \frac{0}{\text{Å}}$ liegend angeben.

Abstand der Schichtlinie vom Äq. in mm	Schicht n	Identitätsperiode (Å)	n · d ₀ (Å)
1,4	2	46,934	93,8
2,1	3	31,333	93,8
2,8	4	23,551	94,1
3,5	5	18,891	94,4
7,1	10	9,523	95,2
8,8	12	7,884	94,6
10,2	14	6,830	95,5
11,1	15	6,341	95,1
12,0	16	5,930	94,8
13,9	18	5,248	94,4
15,8	20	4,744	94,8
16,9	21	4,509	94,8
18,0	22	4,306	94,7

Tab. 13 Schichtlinienabstände und Identitätsperioden in der Richtung der Blättchennormale aus der Drehkristallaufnahme mit $\text{Cr}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung

Der (hk0)-Äquator (Orientierung 1) zeigt hexagonale Symmetrie. Die Abbildung 5 zeigt das reziproke Gitter dieses Schnittes. Die Drehachse bei der Orientierung 1 ist also die Richtung der c-Achse (und damit gleichzeitig auch der reziproken Achse $\vec{c}^*$).

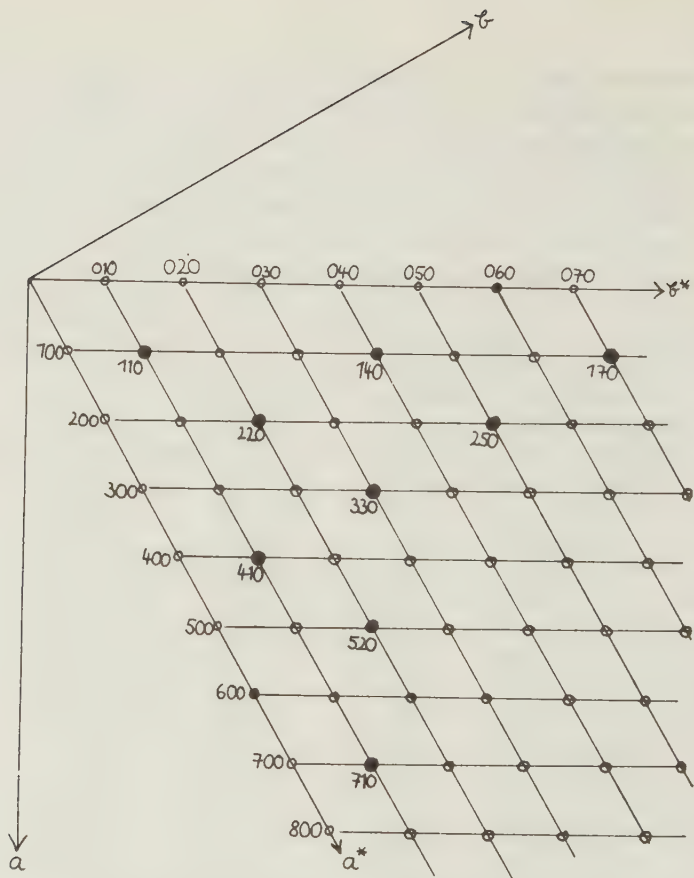


Abb. 5 Reziprokes Gitter des (hko)-Äquators von Ammoniumchrom-tarakanit

Es erweist sich als vorteilhaft, die reziproken Achsen a^* und b^* wie in Abbildung 5 festzulegen. Als Achsreflexe sind in der (hko)-Ebene dann der (600)- und der (060)-Reflex zu beobachten. Diese Reflexe haben einen θ -Wert von ca. $37,5^\circ$ ($\text{Cu}_{K\alpha}$), der einem Schichtlinienabstand d_{600} und d_{060} von $1,265 \text{ \AA}$ entspricht. Die Größe der a-Achse bzw. b-Achse ergibt sich daraus zu $a = b = d_{100} / \cos 30^\circ = 7,59 / 0,866 = 8,75 \text{ \AA}$.

Auf dem (hko)-Äquator sind folgende Reflexe zu beobachten: (060), (110), (140), (170), (220), (250), (330), (410), (520), (600) und (710). Daraus ergeben sich für den (hko)-Äquator die folgenden Auslöschungsregeln:

hoo nur für $h = 6n$, oko nur für $k = 6n$. Alle beobachteten (hko)-Reflexe erfüllen zusätzlich die Bedingung $-h + k + l = 3n$.

Dreht man den Kristall um die zweite Orientierung, um die Verbindungslinie zweier gegenüberliegender Ecken in der Blättchenebene, zeigt die Drehkristallaufnahme eine Identitätsperiode von $8,74 \text{ \AA}$. Bei dieser Orientierung wird der Kristall also um die a-Achse gedreht. Tabelle 14 zeigt die Schichtlinienabstände vom Äquator und die Identitätsperiode bei dieser Orientierung.

Abstand der Schichtlinie vom Äq. in mm	Schicht n	Identitäts- periode ($\text{\AA}$)	n · d ($\text{\AA}$)
5,13	1	8,748	8,748
10,8	2	4,371	8,742
17,9	3	2,910	8,730
28,5	4	2,186	8,744

Tab. 14 Schichtlinienabstände vom Äquator
und Identitätsperiode bei der
Drehung um $[100]$

Der Weißenbergäquator bei Drehung um die a-Achse zeigt die (okl)-Ebene des reziproken Gitters (Abbildung 6).

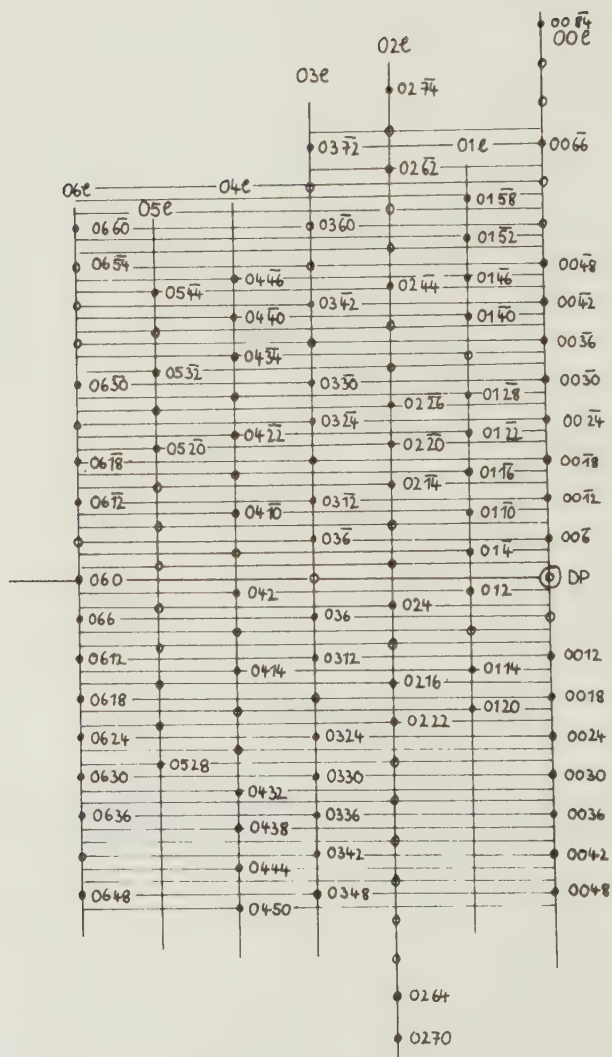


Abb. 6 Reziprokes Gitter des (0kl)-Äquators

Die Auslöschungsbedingungen des (okl)-Äquators sind (ool) nur für $l = 6n$, (oko) nur für $k = 6n$ und (okl) nur für $l = 2n$. Außerdem gilt $-h + k + l = 3n$. Abbildungen 7 bis 9 zeigen die reziproken Gitter der (1kl), (2kl) und der (3kl)-Ebenen. Alle in diesen Gitterebenen auftretenden Reflexe genügen der rhomboedrischen Auslöschbedingung.

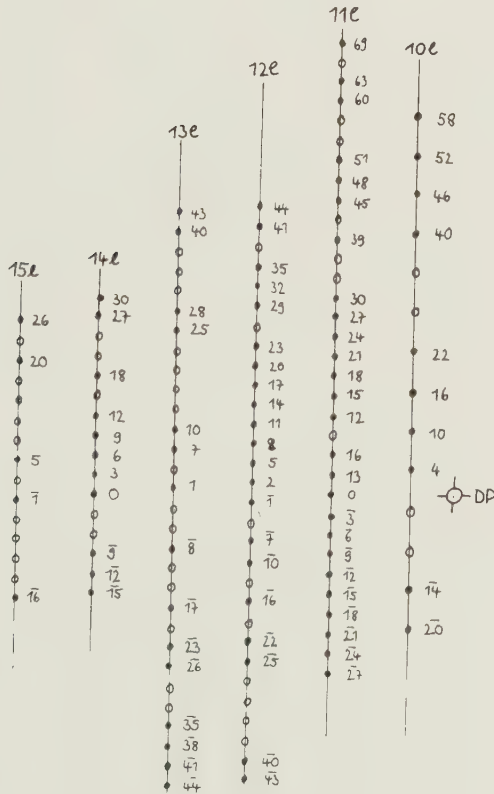


Abb.7 Reziprokes Gitter der (1kl)-Ebene

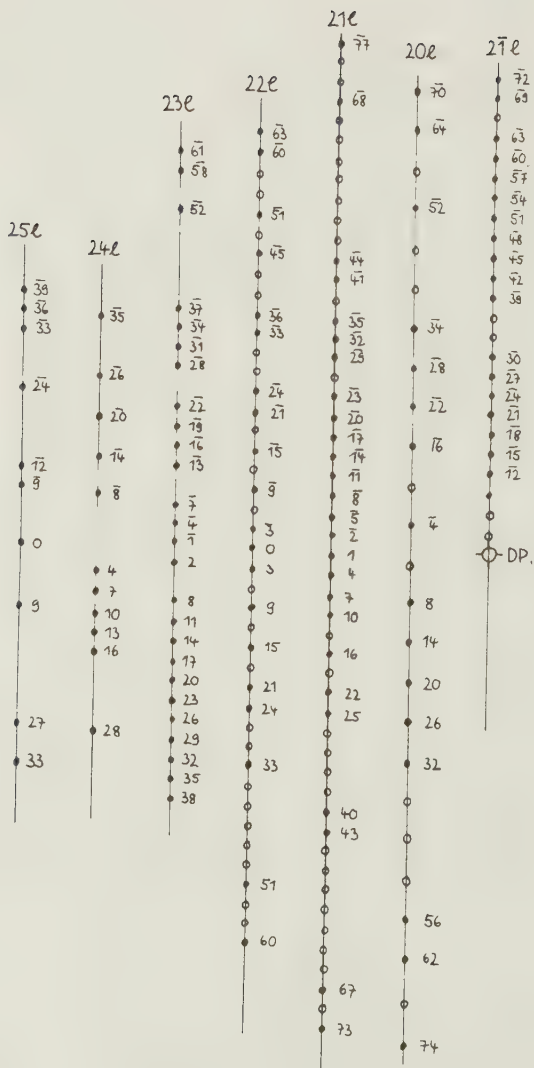


Abb. 8 Reziprokes Gitter der (2kl)-Ebene

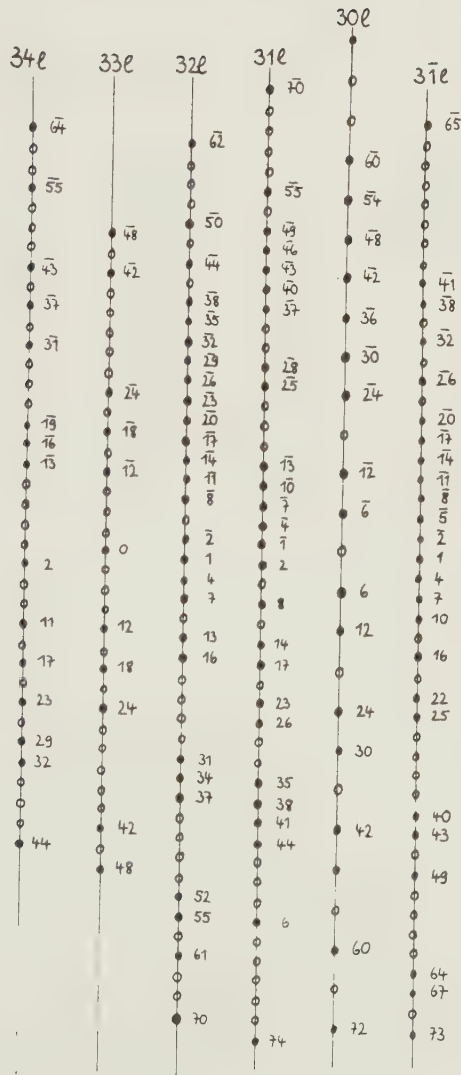


Abb. 9 Reziprokes Gitter der (3kl)-Ebene

Erwartungsgemäß lieferte die Drehkristallaufnahme in der dritten Orientierung (siehe Abb. 1) eine Identitätsperiode von $a \cdot \sqrt{3} = 15,1 \text{ \AA}$.

In der Tabelle 15 sind die Schichtlinienabstände und Identitätsperioden angegeben.

Abstand der Schichtlinie vom Äq. in mm	Schicht n	Identitätsperiode (Å)	n · d ₀ (Å)
2,95	1	15,056	15,056
6,0	2	7,521	15,042
9,2	3	5,042	15,126
12,7	4	3,804	15,216
16,95	5	3,027	15,135

Tab. 15 Schichtlinienabstände und Identitätsperioden bei der Drehung des Kristalls

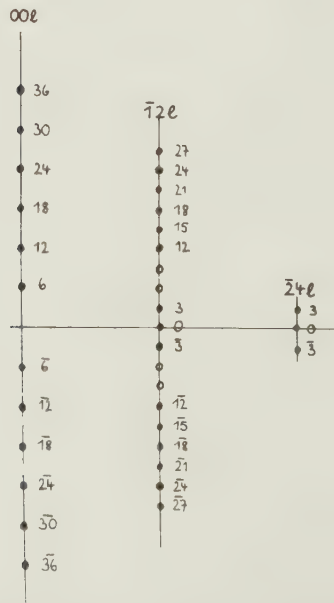


Abb. 10 Reziprokes Gitter bei der Drehung um $[110]$ (Äquator)

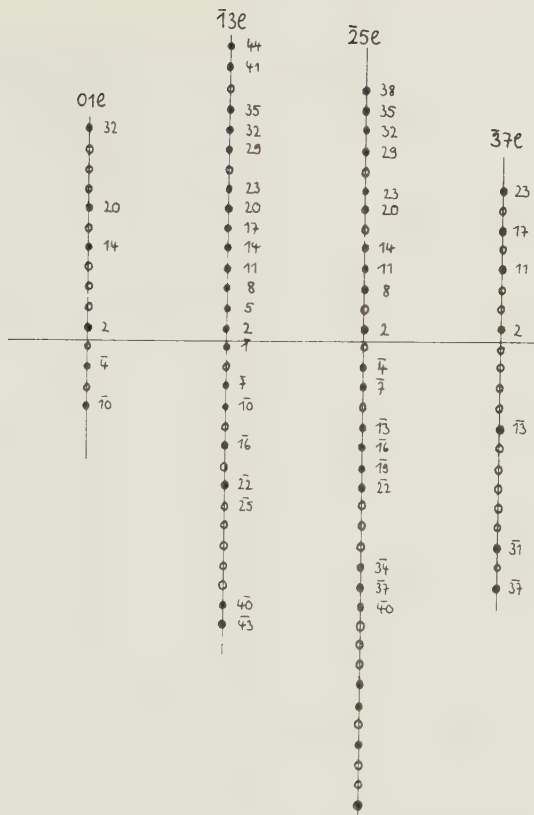


Abb. 11 Reziprokes Gitter bei Drehung um $[110]$ (1. Schicht)

Die Weissenbergäquator und die erste Schichtlinie bei dieser Orientierung sind aus den Abbildungen 10 und 11 zu ersehen. Alle beobachteten Reflexe gehorchen auch bei diesen Schnitten durch das reziproke Gitter der Rhomboederbedingung.

Aufgrund der beobachteten Auslöschbedingungen ($-h+k+l=3n$, $00l=6n$) kommt für die Taranakite nur die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}c-D_{3d}^6$ in Frage. Mit der experimentellen Dichte für Kaliumaluminiumtaranakit von $2,15 \text{ g/cm}^3$ (4), dem Volumen der trigonalen Elementarzelle ($6104,61 \text{ Å}^3$) und dem Formelgewicht (1342,34) errechnet sich die Zahl der Formel-

einheiten in der Elementarzelle (Z) zu 6. Die röntgenographische Dichte $\rho_{\text{rö}}$ von $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ beträgt $2,198 \text{ g/cm}^3$ und stimmt mit dem experimentellen Wert überein. In der trigonalen Zelle müssen also 6 Formeleinheiten untergebracht werden, was einer Zusammensetzung $\text{H}_{36}\text{K}_{18}\text{Al}_{30}(\text{PO}_4)_{48} \cdot 108\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wegen der rhomboedrischen Auslöschbedingung lassen sich die Taranakite auch rhomboedrisch aufstellen. Die rhomboedrische Elementarzelle hat $1/3$ des Volumens der trigonalen. Sie enthält daher zwei Formeleinheiten $(\text{H}_{12}\text{K}_6\text{Al}_{10}(\text{PO}_4)_{16} \cdot 36\text{H}_2\text{O})$.

6. Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten der Taranakite

Bei den großen Gitterdimensionen, insbesondere der sehr langen c-Achse, müssen an die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung große Anforderungen gestellt werden. Die erwünschte Genauigkeit ist dabei nur durch Guinieraufnahmen zu erreichen. Für diese wurden natürliche Pulverpräparate, die nicht besonders zerrieben worden waren, verwendet. Da jedoch aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens während des thermischen Abbaus Unterschiede zwischen Pulvern und den Einkristallen nicht ausgeschlossen werden konnten, wurden auch Präzisionsbestimmungen an Einkristallen versucht. Wie die Ergebnisse zeigen, stimmen die Werte beider Methoden innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen überein. Erwartungsgemäß sind die Fehler bei der Guiniermethode wesentlich kleiner.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten a und c aus Einkristallaufnahmen wurde der Weissenbergäquator bei der Drehung um die a^* -Richtung verwendet. Die Strahlung war $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$. Der Film wurde mit den Pulverinterferenzen von NaCl geeicht. Aus den gemessenen und den theoretischen Thetawerten von NaCl wurde graphisch eine Funktion für den thetaabhängigen, von der Filmschrumpfung her-rührenden Fehler ermittelt (Abb.12).

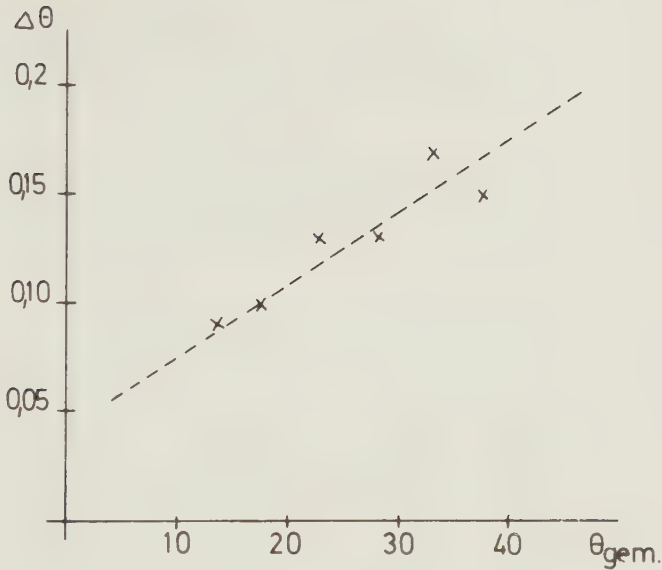


Abb.12 Abweichung der gemessenen von den theoretischen Thetawerten für NaCl, auf dem mit NaCl geeichten Weißenbergäquator (Drehachse a^*)

Mit dieser Funktion konnten die für die einzelnen Taranakit-reflexe gemessenen Thetawerte korrigiert werden. Tabelle 16 zeigt die theoretischen und die gemessenen Thetawerte für einige Reflexe von NaCl.

h k l	θ th.	θ gem.	$\Delta\theta$
111	13,69	13,60	0,09
200	15,85	15,75	0,10
220	22,73	22,60	0,13
222	28,24	28,09	0,13
400	33,12	32,95	0,17
042	37,65	37,50	0,15

Tab.16 Die theoretischen und die gemessenen Thetawerte einiger Reflexe von NaCl ($\text{Cu}_{K\alpha}$)

Die Tabelle 17 zeigt für die (001)-Reflexe, die zur Bestimmung der c-Achse herangezogen wurden, die gemessenen Thetawerte, die korrigierten Thetawerte und die daraus errechneten Werte für die c-Achse. Da c und c* die gleiche Richtung aufweisen, ist d_{001} gleich der Größe der c-Achse (ebenso $d_{001} \cdot 1$). Die a-Achse wurde aus den Reflexen (110) und (220), die wegen der hexagonalen Symmetrie der (hk0)-Ebene den Reflexen (-120) und (-240) entsprechen, nach der Beziehung für hexagonale Gitter $\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4a^2 [4/3(h^2 + k^2 + hk) + (a/c)^2 l^2]$ errechnet.

hkl	θ gem [°]	$\Delta\theta$ [°]	θ korrigiert	d (Å)	c (Å)
0012	5,55	0,05	5,60	7,8933	94,7196
0018	8,30	0,07	8,37	5,2916	95,2524
0024	11,15	0,08	11,23	3,9452	94,6848
0030	14,00	0,09	14,09	3,1639	94,9170
0036	16,95	0,10	17,05	2,6270	94,5720
0048	22,90	0,13	23,03	1,9689	94,5052
0066	32,30	0,17	32,47	1,4348	94,6924
0084	42,95	0,17	43,12	1,1269	94,6596

Tab. 17 Die gemessenen und die korrigierten Theta-werte der beobachteten (001)-Reflexe von Chromtaranakit und die dazugehörenden d-Werte

Aus diesen Werten ergibt sich durch Mittelung für die c-Achse von Chromtaranakit der Wert von $94,7 \pm 0,5$ Å. Tabelle 18 zeigt die gemessenen und die korrigierten Thetawerte der beobachteten (hh0)-Reflexe. Die Größe der a-Achse von Chromtaranakit berechnet sich daraus zu $8,75 \pm 0,03$ Å.

hkl	θ gem	$\Delta\theta$	θ korrigiert	$\sin \theta$	a [Å]
110	10,05	0,08	10,13	0,17588	8,78 ₆
220	20,50	0,12	20,62	0,35217	8,75 ₆

Tab. 18 Die gemessenen und die korrigierten Theta-werte der (hh0)-Reflexe von Chromtaranakit mit den dazugehörenden d-Werten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten des Kaliumaluminium- und des Rubidiumaluminiumtaranakites wurden auf die gleiche Weise durchgeführt. Die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	8,73(5)	94,6(5)
$\text{H}_6\text{Rb}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	95,4(5)

Tab. 19 Die Gitterkonstanten von Kalium- und Rubidiumaluminiumtaranakit

Die (hhl)-Reflexe von Rubidiumaluminiumtaranakit waren von so geringer Intensität, daß bei der geringen Größe des Kristalls die genauen Reflexpositionen nicht vermessen werden konnten.

Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten aus Guinieraufnahmen (5) wurden die Filme mit den Interferenzen von elementarem Gold geeicht. Die erhaltenen Daten wurden mit dem Indizierungs- und Verfeinerungsprogramm von E.Ecker und N.Hoffmann (6) indiziert. Als Ausgangswerte für die Achsen wurden die aus den Einkristalluntersuchungen erhaltenen Werte eingesetzt. Beim Methylammoniumtaranakit, von dem keine Einkristalle vorlagen, wurde die Bestimmung der Achsen mit den Werten des Kaliumtaranakits begonnen. Unter Berücksichtigung der Interferenzbedingungen und der Linienlagen wurden die Gitterkonstanten dann in mehreren Zyklen nach dem Least-Squares-Verfahren verfeinert. Tabelle 10 zeigt die so erhaltenen Gitterkonstanten im Vergleich mit den aus den Einkristalluntersuchungen stammenden Werten.

	Achsen in Å ⁰			
	^a Einkr	^a Pulv	^c Einkr	^c Pulv
H ₆ K ₃ Al ₅ (PO ₄) ₈ ·18H ₂ O	8,73(5)	8,741(3)	94,6(5)	94,73(4)
H ₆ Rb ₃ Al ₅ (PO ₄) ₈ ·18H ₂ O	-	8,765(3)	95,5(5)	95,40(4)
H ₆ (H ₃ NCH ₃) ₃ Al ₅ (PO ₄) ₈ ·18H ₂ O		8,735(3)		95,52(4)
H ₆ (NH ₄) ₃ Cr ₅ (PO ₄) ₈ ·18H ₂ O	8,75(5)	-	94,7(5)	-

Tab. 20 Vergleich der Gitterkonstanten der Taranakite

In den Tabellen 21, 22 und 23 sind die gemessenen d-Werte, die Indizes hkl und die berechneten d-Werte für die drei Verbindungen Kalium-, Rubidium- und Methyllummoniumtaranakit aufgeführt.

Die Standardabweichung in Q ($Q = 4 \sin^2 \theta \cdot 1/\lambda^2$) ist ein Maß für die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung. Sie beträgt 0,00013 beim Kaliumtaranakit, 0,00014 beim Rubidiumtaranakit und 0,00013 beim Methyllummoniumtaranakit. Das entspricht einer Standardabweichung von $\pm 0,04$ Å bei der c-Achse und $\pm 0,005$ Å bei der a-Achse.

D _{obs.}				D _{ber.}
D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7,94592	+0	+0	+12	7,89402
7,46177	+1	+0	+ 1	7,54544
7,17258	+1	+0	+ 4	7,21014
5,89828	+1	+0	+10	5,91345
4,64414	+1	+0	+16	4,66346
4,34065	+1	+1	+ 3	4,32899
4,29908	+1	+1	+ 6	4,21187
4,17812	+1	+0	+19	4,16368
4,01046	+1	+1	+ 9	4,03616
3,80312	+1	+1	+12	3,82343
3,74318	+1	+0	+22	3,74267
3,71240	+2	+0	+ 5	3,71142
3,57581	+1	+1	+15	3,59367
3,38982	+1	+0	+25	3,38831
3,28674	+2	+0	+14	3,30313
3,17601	+0	+0	+30	3,15761
3,15510	+1	+1	+21	3,13877
3,12803	+2	+0	+17	3,13085
2,94687	+2	+0	+20	2,95673
2,92475	+1	+1	+24	2,92919
2,83608	+1	+0	+31	2,83357
2,81220	+2	+1	+ 7	2,79913
2,78240	+2	+0	+23	2,78679
2,73038	+2	+1	+10	2,73881
2,70037	+1	+1	+27	2,73590
2,63258	+0	+0	+36	2,63134
2,62138	+2	+0	+26	2,62482
2,56328	+1	+1	+30	2,55944
2,52488	+3	+0	+ 0	2,52317
2,47574	+2	+0	+29	2,47285
2,39059	+2	+1	+22	2,38293
2,34176	+4	+0	+15	2,34307
2,26128	+1	+0	+40	2,26017
2,24241	+1	+1	+36	2,25426
2,16592	+2	+2	+ 6	2,16449
2,14626	+2	+2	+ 9	2,13951
2,11725	+1	+0	+43	2,11522
2,08586	+3	+1	+ 5	2,08663
2,06235	+2	+2	+15	2,06500
2,05191	+3	+0	+27	2,04844
2,03766	+3	+1	+11	2,03966
2,03008	+2	+2	+18	2,01808
2,00580	+3	+1	+14	2,00510
1,97561	+0	+0	+48	1,97350

Tab. 21 Das Pulverdiagramm des Kaliumtaranakits

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
1,96953	+3	+0	+20	1,97115
1,95450	+3	+1	+17	1,96459
1,92769	+3	+1	+20	1,91931
1,90335	+2	+1	+37	1,90786
1,88114	+4	+0	+ 4	1,88636
1,87116	+2	+0	+44	1,87134
1,86307	+3	+1	+23	1,87042
1,84537	+2	+2	+27	1,85480
1,82121	+3	+0	+36	1,82119
1,80022	+1	+1	+48	1,79862
1,79609	+2	+2	+30	1,79684
1,77815	+2	+0	+47	1,77897
1,74421	+2	+1	+43	1,74549
1,73424	+4	+0	+22	1,73244
1,72665	+3	+2	+ 4	1,73191
1,71914	+3	+3	+ 7	1,72244
1,71022	+1	+2	-49	1,70943
1,69414	+2	+1	-50	1,69416
1,68024	+2	+2	+36	1,68106
1,67416	+2	+1	+46	1,67137
1,65539	+3	+1	+35	1,65885
1,64314	+4	+1	+ 6	1,64283
1,62318	+2	+2	+39	1,62449
1,60953	+4	+0	+31	1,60885
1,59425	+4	+1	+15	1,59804
1,59111	+1	+1	-42	1,59650
1,56830	+2	+2	+42	1,56938
1,56107	+4	+0	+34	1,56543
1,55154	+4	+1	+21	1,55108
1,52831	+4	+1	+24	1,52375
1,51755	+2	+2	+45	1,51602
1,50147	+5	+0	+ 8	1,50168
1,49277	+4	+1	+27	1,49445
1,48847	+5	+0	+11	1,49103
1,47573	+2	+2	-45	1,47558
1,46945	+3	+2	+34	1,47373
1,45811	+5	+0	+17	1,46094
1,43516	+0	+1	-34	1,43528
1,42541	+4	+2	+ 5	1,42644
1,41963	+3	+3	+15	1,41947
1,41486	+2	+3	-49	1,41522

Tab. 21 Fortsetzg. Das Pulverdiagramm des Kalium-taranakits

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
8,091	+0	+0	+12	7,950
7,622	+1	+0	+ 1	7,567
6,456	+1	+0	+ 7	6,632
6,008	+1	+0	+10	5,940
5,372	+0	+0	+18	5,300
5,110	+1	+0	+13	5,276
4,410	+1	+1	+ 3	4,342
4,348	+1	+1	+ 6	4,225
4,242	+1	+0	+19	4,188
4,065	+1	+1	+ 9	4,050
3,848	+1	+1	+12	3,838
3,782	+2	+0	+ 2	3,783
3,619	+2	+0	+ 8	3,617
3,533	+2	+0	+11	3,477
3,384	+1	+1	+18	3,377
3,317	+2	+0	+14	3,316
3,205	+0	+0	+30	3,180
3,101	+1	+0	+28	3,108
2,972	+2	+0	+20	2,970
2,857	+1	+0	+31	2,852
2,836	+2	+1	+ 4	2,849
2,808	+2	+1	+ 7	2,808
2,751	+1	+1	+27	2,751
2,668	+2	+1	+13	2,672
2,650	+0	+0	+36	2,650
2,637	+2	+0	+26	2,638
2,586	+2	+1	+16	2,585
2,495	+2	+1	+19	2,491
2,408	+3	+0	+12	2,411
2,276	+1	+0	+40	2,275
2,257	+1	+1	+36	2,268
2,185	+2	+2	+ 3	2,186
2,160	+2	+2	+ 6	2,171
2,131	+1	+0	+43	2,130
2,100	+2	+1	+31	2,099
2,077	+3	+1	+ 8	2,073
2,066	+2	+2	+15	2,072
2,054	+3	+0	+27	2,057
2,041	+3	+1	+11	2,046
2,017	+1	+1	+42	2,017
1,986	+0	+0	+48	1,988
1,977	+3	+0	+30	1,980

Tab. 22 Pulverdiagramm des Rubidiumtaranakits

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
1,969	+3	+1	+17	1,971
1,936	+3	+1	+20	1,926
1,916	+2	+2	+37	1,918
1,892	+3	+0	+ 4	1,892
1,882	+2	+0	+44	1,883
1,859	+4	+0	+10	1,861
1,807	+4	+0	+16	1,808
1,788	+2	+0	+47	1,790
1,772	+3	+1	+29	1,773
1,753	+2	+1	+43	1,755
1,736	+3	+2	+ 4	1,737
1,729	+3	+2	+ 7	1,727
1,651	+4	+1	+ 3	1,654
1,633	+2	+2	+39	1,632
1,617	+3	+2	+22	1,616
1,525	+4	+1	+24	1,529

Tab. 22 Fortsetzg. Pulverdiagramm des Rubidium-taranakits

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
16,365	+0	+0	+ 6	15,920
8,003	+0	+0	+12	7,960
7,509	+1	+0	+ 1	7,541
7,263	+1	+0	+ 4	7,212
5,938	+1	+0	+10	5,930
5,293	+0	+0	+18	5,307
4,679	+1	+0	+16	4,686
4,370	+1	+1	+ 3	4,327
4,323	+1	+1	+ 6	4,212
4,206	+1	+0	+19	4,187
3,987	+1	+1	+ 9	4,039
3,961	+0	+0	+24	3,980
3,828	+1	+1	+12	3,829
3,753	+1	+0	+22	3,766
3,658	+2	+0	+ 5	3,710
3,600	+1	+1	+15	3,602
3,368	+1	+1	+18	3,372
3,304	+2	+0	+14	3,308
3,190	+0	+0	+30	3,184
3,171	+1	+1	+21	3,150
3,138	+2	+0	+17	3,138
2,957	+2	+0	+20	2,965
2,934	+1	+1	+24	2,942
2,842	+1	+0	+31	2,854
2,820	+2	+1	+ 4	2,839
2,799	+2	+1	+ 7	2,798
2,778	+2	+0	+23	2,796
2,766	+1	+1	+27	2,749
2,738	+2	+1	+10	2,739
2,638	+2	+0	+26	2,635
2,629	+1	+0	+34	2,634
2,574	+1	+1	+30	2,573
2,543	+3	+0	+ 0	2,522
2,487	+2	+1	+19	2,485
2,446	+1	+0	+37	2,443
2,400	+3	+0	+12	2,404
2,349	+3	+0	+15	2,345
2,310	+2	+1	+25	2,289
2,266	+1	+1	+36	2,268
2,181	+2	+2	+ 0	2,184
2,176	+2	+2	+ 3	2,177
2,151	+2	+2	+ 6	2,164
2,125	+3	+0	+24	2,130
2,095	+2	+0	+38	2,094
2,071	+3	+1	+ 8	2,066
2,064	+2	+2	+15	2,066
2,058	+3	+0	+27	2,053
2,046	+3	+1	+11	2,039

Tab. 23 Pulverdiagramm des Methylammonium-taranakits

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
1,990	+0	+0	+48	1,990
1,977	+3	+0	+30	1,977
1,969	+2	+2	+21	1,969
1,962	+3	+1	+17	1,966
1,928	+3	+1	+20	1,921
1,909	+1	+1	+45	1,909
1,900	+3	+0	+33	1,901
1,868	+3	+1	+23	1,873
1,853	+4	+0	+10	1,855
1,834	+2	+1	+40	1,833
1,825	+3	+0	+36	1,828
1,818	+3	+1	+26	1,822
1,801	+2	+2	+30	1,801
1,783	+1	+1	-48	1,785
1,747	+2	+2	+33	1,743
1,739	+3	+2	+ 1	1,735
1,732	+3	+2	+ 4	1,731
1,721	+1	+2	-49	1,721
1,700	+4	+0	+25	1,695
1,650	+4	+1	+ 3	1,649
1,630	+2	+2	+39	1,630
1,614	+4	+1	+12	1,616

Tab. 23 Fortsetzg. Pulverdiagramm des Methyllumonium - taranakits

7. Ionenaustausch mit Taranakiten

Der Habitus der Taranakitkristalle, nämlich dünne Blättchen, die Form der Pulverinterferenzen und die Ergebnisse des Wasserabbaus lassen auf einen schichtartigen Aufbau des Kristallgitters schließen. Der Schichtabstand beträgt $\frac{1}{6}$ der c-Achse, also 15,7 bis 16 Å. Die c-Achse ist eine sechszählige Schraubenachse. Die einzelnen Schichten liegen nicht genau übereinander, so daß in der c-Richtung erst wieder die sechste Schicht mit der ersten identisch ist. Zwischen den Schichten befinden sich die hydratisierten Alkali- oder Ammoniumkationen, deren Hydrathülle zum Teil ohne Zerstörung des ganzen Gitters abgebaut werden kann. Wie die Untersuchungen des Wasserabbaus gezeigt haben, ändert sich dabei nur der Schichtabstand. Die Anordnung der Gitterbausteine innerhalb der Schicht bleibt dabei weitgehend unverändert. Daher sollte es auch möglich sein, die Zwischenschichtkationen gegen andere auszutauschen und diesen Austausch anhand der Schichtabstandsänderung röntgenographisch zu verfolgen.

Die Schichtabstandsänderungen sind besonders groß, wenn man die Alkalikationen gegen n-Alkylammoniumionen austauscht. Behandelt man Kaliumtaranakit mit 0,1n Lösungen von n-Alkylammoniumchloriden, deren Alkylketten geradzahlig sind und eine Alkylkettenlänge von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen haben, dann beobachtet man auf den Debye-Scherrer-Diagrammen das Auftreten einer neuen (006)-Interferenz, die dem Schichtabstand des neu entstandenen n-Alkylammoniumtaranakits entspricht.

Aus der Tabelle 24 sind die Schichtabstände der Alkylammoniumtaranakite zu ersehen, die durch Ionenaustausch aus Kaliumaluminiumtaranakit dargestellt wurden.

Der Schichtabstand nimmt bei Verlängerung der Kette des Alkylammoniums im Mittel um 1,05 bis 1,1 Å pro C-Atom zu. Dieser Anstieg läßt auf eine Einfachschicht von Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum des Taranakitgitters

schließen. Wenn die Alkylketten regelmäßige all-trans-Konfiguration einnehmen, ergibt sich aus den Messwerten für den sinus des Neigungswinkels α

$$\sin \alpha = 1,05/1,27 \text{ (bzw. } \sin \alpha = 1,1/1,27) = 0,827 \text{ (bzw. } 0,866).$$

Das entspricht einem Winkel von $55,8^\circ$ (bzw. $60,0^\circ$). Winkel von 56 bis 60° sind als ausgezeichnete Winkel bei vielen anderen quellungsfähigen n-Alkylammoniumverbindungen beobachtet worden. Da der Schichtabstand nicht linear mit der Alkylkettenlänge ansteigt, ist jedoch anzunehmen, daß die Alkylammoniumionen in den einzelnen Verbindungen mit unterschiedlichen Neigungswinkeln angeordnet sind.

Alkylammonium $n_c =$	$d(\text{\AA})$	$\frac{\Delta d}{C-Atom} (\text{\AA})$
6		
8	23,9	1,05
10	26,0	1,75
12	29,5	1,05
14	31,6	0,6
16	32,8	0,95
18	34,7	

Tab. 24 Schichtabstände der Alkylammoniumtaranakite

Die Frage, ob hier ideale all-trans-Ketten vorliegen und damit die Kettenneigung reell ist, kann nicht sicher entschieden werden. Es könnte auch sein, daß in die Alkylketten Kinken eingebaut sind, die eine Verkürzung der mittleren Kettenlänge bewirken. Für eine solche Annahme spricht die starke Schwankung des Wertes $\Delta d/n_c$. Ein Beweis dafür könnte vielleicht erbracht werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände gemessen wird.

Entsprechend der Anordnung der Kationen in einer monomolekularen Schicht sollten die Alkylammoniumtaranakite mit den verschiedensten organischen polaren Molekülen unter weiterer Erhöhung des Schichtabstandes Schichtsolvate

bilden. Wie die Schichtabstände der mit n-Decyl- bzw. n-Dodecylalkohol behandelten Proben zeigen (Tab.25) tritt eine solche Komplexbildung tatsächlich auf. Beim Octylammoniumtaranakit erhöht sich der Schichtabstand mit Decylalkohol von 23,9 auf 34,0 Å, mit Dodecylalkohol auf 37,6 Å. Die mittlere Schichtabstandserhöhung mit Decylalkohol beträgt 10,5 Å, mit Dodecylalkohol 12,9 Å, unabhängig von der Länge des Kations. Lediglich der Octadecylammoniumtaranakit quillt nicht mehr deutlich.

Alkylammoniumchl. n_C	$n_A = 10$		$n_A = 12$	
	$d(\overset{O}{\underset{O}{\text{Å}}})$	$d(\overset{O}{\underset{O}{\text{Å}}})$	$d(\overset{O}{\underset{O}{\text{Å}}})$	$\Delta d(\overset{O}{\underset{O}{\text{Å}}})$
8	34,0	10,1	37,6	13,7
10	35,8	9,8	39,3	13,3
12	39,3	9,8	40,2	10,7
14	41,1	9,5	45,3	13,7
16	45,4	12,6		
18	35,3	0,6	34,7	0,0

Tab. 25 Schichtabstände von Kaliumaluminiumtaranakit nach dem Ionenaustausch und der Komplexbildung mit n-Alkanolen (Δd ist der Unterschied zwischen dem Schichtabstand des Alkanolkomplexes und der reinen Alkylammoniumverbindung)

Erfahrungsgemäß sind die Verhältnisse von n-Alkanolschichtsilicatkomplexen immer dann besonders übersichtlich, wenn Kation und Alkanol gleich lange Alkylketten haben (7,8). In diesem Falle kann sich nämlich eine optimale Raumerfüllung ergeben, und der nicht von den Kationen beanspruchte Platz kann quantitativ durch Alkanolmoleküle aufgefüllt werden. In der Tabelle 26 sind die entsprechenden Werte für $n_C = n_A = 8, 10, 12$ und 14 für Taranakit aufgeführt. Überraschend sind die Messwerte

hier nicht einfach zu deuten. Man muß aus ihnen schließen, daß die Schichtoberflächen nicht plan sondern gewellt sind und dadurch die Ausbildung sehr regelmäßiger Strukturen im Schichtzwischenraum erschwert wird.

$n_c = n_A$	Schichtabstand in Å ^o
8	31,6
10	35,8
12	39,3
14	32,8

Tab. 26 Schichtabstände der Taranakit-Solvatkomplexe mit $n_c = n_A$

II. Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von Chromtaranakiten wurden Kristalle erhalten, in denen das Verhältnis $\text{NH}_4 : \text{Cr} : \text{PO}_4$ wie 2 : 1 : 2 ist. Die Verbindung ist kristallwasserhaltig. Im Lauf der Untersuchungen stellte sich heraus, daß diese Verbindung einen neuartigen Typ der sogenannten Tutttonschen Salze darstellt.

1. Darstellung von Einkristallen und Analyse der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde grünes $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst, die ca. 0,1 m Lösung mit HCl auf pH 3 angesäuert und längere Zeit zwischen 0 und 5°C aufbewahrt. Diese violette Lösung wurde dann mit soviel ca. 8 %iger H_3PO_4 versetzt, bis das Cr/ PO_4 -Verhältnis 1 : 2 erreicht war. Anschließend wurde langsam 2n NH_3 bei Temperaturen von 0 bis 5°C zugesetzt. Bei pH-Werten von 2,8 bis 3,8 bildete sich ein hellrosafarbener Niederschlag von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dieser feinkristalline Niederschlag verfärbte sich beim Waschen mit neutralem Wasser und wurde hellgrün. Die hellgrün verfärbten Präparate erwiesen sich als röntgenamorph. Beim Stehen unter Mutterlauge bildeten sich im Verlaufe einiger Tage Einkristalle der hellrosa Verbindung mit einer Kantenlänge von 0,1 bis 0,5 mm aus. Die Verbindung ist in Wasser schwerlöslich.

Zur Analyse wurden ca. 500 mg in 1n HCl gelöst. Aus der Lösung wurde Ammonium nach Kjeldahl, Chrom flammenphotometrisch und Phosphat gravimetrisch bestimmt. Der Glühverlust (Abb.13) bei 600°C sollte dem Gewichtsverlust von 6 Molen H_2O , einem Mol $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und 0,5 Molen H_2O aus den Hydrogenphosphatgruppen entsprechen.

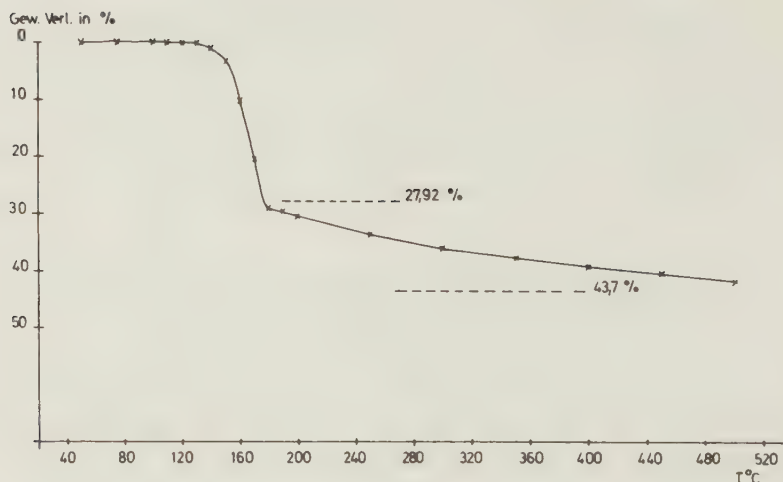


Abb. 13 Der thermische Abbau von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Analysenwerte sind in der Tabelle 27 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die theoretisch für die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berechneten Werte mit aufgeführt.

	% th.	% gef.
NH_4	9,32	8,5
Cr	13,43	13,4
PO_4	49,06	48,3
Glühverl. 500°	43,76	43,6

Tab. 27 Analysenwerte von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Dichte von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde pyknometrisch bestimmt. Es wurde ein 5-ml-Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer verwendet. Die Pyknometerflüssigkeit war Wasser. Die Dichte ergab sich zu $1,94_2 \text{ g/cm}^3$.

Die gefundene Formel entspricht formal einem Tuttonschen Salz $A_2^+ B^{2+}(XO_4)^{2-} \cdot 6H_2O$ ($X = S, Se$). In der hier dargestellten Verbindung ist allerdings das Kation B^{2+} durch Cr^{3+} ersetzt. Der dadurch entstandene Ladungsunterschied wird durch den Einbau von PO_4^{3-} und HPO_4^{2-} anstelle von XO_4^{2-} kompensiert. Ein derartiger Vertreter der Tuttonschen Salze war bisher noch nicht bekannt. Es konnte auch nicht von vorneherein vermutet werden, daß hier strukturell ein Tuttonsches Salz vorliegt, weil das zweiwertige Anion HPO_4^{2-} anders am Wasserstoffbrückenbindungssystem dieses Verbindungstyps beteiligt sein kann als etwa ein SO_4^{2-} Ion.

2. Die kristallographischen Daten von $(NH_4)_2Cr(HPO_4)PO_4 \cdot 6H_2O$

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden mehrere Kristalle ausgelesen, die die Form von Parallelepipeden mit möglichst gleichen Kantenlängen in den drei Raumrichtungen aufwiesen. Die Kantenlängen dieser Kristalle betrug 0,1 bis 0,2 mm. Die Kristalle wurden in Lindemannglasröhrchen eingebracht und mit leichtem Druck mit einem Glasfaden darin festgeklemmt. Das Lindemannglasröhrchen wurde zugeschmolzen und mit einem Kunstharzkleber in der Bohrung des Kristallhalters des Goniometerkopfes verklebt (Abb. 14).

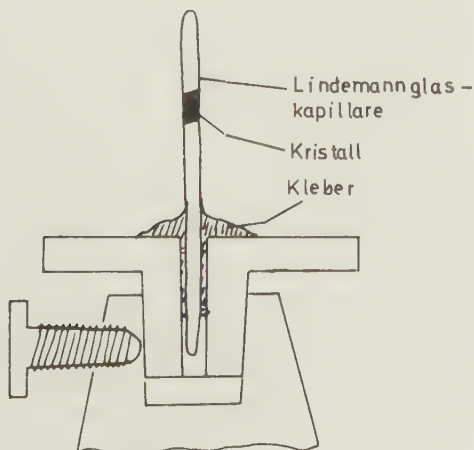


Abb. 14 Die Befestigung des Kristalls zur röntgenographischen Untersuchung

Die Kristalle wurden auf einem Zweikreisgoniometer optisch justiert. Dann wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionaufnahmen angefertigt. Daraus wurden die Auslöschungsbedingungen und die vorläufigen Gitterkonstanten bestimmt.

Die Tabelle 28 zeigt die vorläufigen Gitterkonstanten und die Auslöschungsbedingungen von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{ll} a = 6,08 \pm 0,02 \overset{\text{Å}}{\text{Å}} & hkl : \text{keine Bedingung} \\ b = 12,32 \pm 0,04 \overset{\text{Å}}{\text{Å}} & h0l : l = 2n \\ c = 9,02 \pm 0,03 \overset{\text{Å}}{\text{Å}} & 0k0 : k = 2n \\ \beta = 107^\circ \pm 10' & \end{array}$$

Tab. 28 Vorläufige Gitterkonstanten und Auslöschungsbedingungen

Danach kristallisiert die Verbindung monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c - C_{2h}^5$. Die Gitterkonstanten und die Auslöschbedingungen zeigten die vermutete Ähnlichkeit mit den Tutttonschen Salzen.

3. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Intensitätsmessung der Reflexe wurde ein automatisches Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens verwendet. Dabei handelte es sich um ein Vierkreisdiffraktometer mit Scintillationszähler, das im 'on-line' - Betrieb mit einem Rechner (Siemens 303 P) gekoppelt ist. Die verwendete Röntgenstrahlung war $\text{Mo}_{K\alpha}$ bei einer Spannung von 40 KV und einer Stromstärke von 18 mA. Der zur Messung verwendete Kristall war vorher optisch und mit Filmaufnahmen so justiert worden, daß seine a -Achse mit der Drehachse des Goniometerkopfes zusammenfiel. Nach dem Aufsetzen des Goniometerkopfes auf das Diffraktometer wurde der Kristall mit Hilfe einer Justieroptik auf den gemeinsamen Mittelpunkt der vier Diffraktometerkreise (Theta, 2-Theta, Chi, Phi) justiert. Als nächstes wurde eine Reihe von Refle-

zen (ca. 25) mit dem Programmsystem "DIHAND" (11) aufgesucht. Diese Reflexe waren außerdem so ausgewählt, daß sie eine möglichst gleichmäßig besetzte Kugelschale im reziproken Raum darstellten. Mit dem Programm "DISUCH" (12) wurden dann durch scans in Theta, Chi und Phi die genauen Winkelpositionen dieser Reflexe ermittelt. Mit Hilfe der so ermittelten genauen Reflexpositionen wurden mit dem Programm "ANGSET" (13) über einige Least-Squares - Verfeinerungszyklen die kristallographischen Achsen a, b, c und der monokline Winkel β errechnet. Gleichzeitig wurde die Orientierung des Kristalls in Bezug auf die Diffraktometerachsen überprüft. Die Größen Theta-Null und Chi-Null sind ein Maß für die Genauigkeit der Justierung des Diffraktometers. Beim Vermessen des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls war Theta-Null $1,0 \cdot 10^{-2}$ und Chi-Null $3,0 \cdot 10^{-2}$. Die so ermittelten Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen

$$a = 6,090(3) \text{ \AA}, b = 12,279(6) \text{ \AA}, c = 9,031(4) \text{ \AA}, \beta = 107,16(8)^\circ$$

Der Kristall war auf dem Diffraktometer so orientiert, daß die reziproken Achsen b^* und c^* in der Ebene des Phikreises lagen. Die reziproke Achse a^* stand damit schräg nach oben. Um sämtliche unabhängigen Reflexe zu erfassen, mußte ein Quadrant im reziproken Raum vermessen werden. Bei einer Theta-grenze von 40° wurden damit alle Reflexe, deren Index h zwischen 0 und +8, deren Index k zwischen -18 und 0 und deren Index l zwischen -16 und +15 lag, vermessen. Die Schärfe der Reflexe ließ die kleinste Kollimatorblende mit einem Durchmesser von 1 mm zu. Die eigentliche Intensitätsmessung jedes Reflexes erfolgte über eine Fünfpunktmessung. Vom Reflexmaximum ausgehend wird durch einen Theta-Scan einmal die halbe integrale Intensität zu kleineren Thetawerten hin (I_1), dann die halbe integrale Intensität zu größeren Thetawerten (I_5) und abschließend die gesamte integrale Intensität (I_3) des Reflexes gemessen.

Die integrale Bruttointensität (I_P) beträgt dann

$$I_P = I_1 + I_5 + I_3$$

Nach diesen Messungen erfolgten zwei Intensitätsmessungen des Untergrundes (I_2, I_4). Daraus wurde die integrale Untergrundintensität I_u berechnet:

$$I_u = (I_2 + I_4) \cdot 2$$

Die integrale Nettointensität eines Reflexes beträgt dann

$$I_n = I_P - I_u$$

Aus den Nettointensitäten wurden die Strukturamplituden/ F_{obs} /errechnet

$$/F_{\text{obs}}/ = I_n / \text{PLG}$$

PLG ist das Produkt aus Polarisations-, Lorentz- und geometrischem Faktor.

Um beurteilen zu können, wie deutlich sich die einzelnen Reflexe aus dem Untergrund heraushoben, wurden sie mit einer Kenngröße I_{UP} versehen.

$$I_{UP} = I_u / I_P + 1$$

Für die Strukturfaktorenberechnung wurden nur Reflexe verwendet, deren I_{UP} kleiner als 0,81 war. Insgesamt wurden 3035 unabhängige Reflexe vermessen. Von diesen war für 2449 der Faktor I_{UP} kleiner als 0,81 (für 1748 Reflexe war I_{UP} kleiner als 0,6).

4. Raumgruppe, Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und Gang der Strukturbestimmung

Aufgrund der beobachteten Auslöschungsbedingungen kommt für $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur die (monokline) Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c} - \text{C}_{2\text{h}}^2$ in Betracht. Aus dem Formelgewicht ($\text{FG} = 387,14$), dem Volumen der Elementarzelle ($V = 648,55 \text{ \AA}^3$) und der experimentellen Dichte ($\rho_{\text{exp.}} = 1,942 \text{ g/cm}^3$) errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z) nach

$$Z = \rho_{\text{exp}} \cdot N_L \cdot V / 10 \cdot \text{FG} = 1,96$$

Die röntgenographische Dichte $\rho_{\text{röntg}}$ (aus der gleichen Beziehung errechnet) ergab sich zu $1,982 \text{ g/cm}^3$.

Zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde von dem für die Tuttonschen Salze des 2-6-Typs vielfach bestätigten Strukturmodell ausgegangen. Demnach sollten die einzelnen Atome in der Elementarzelle folgende Lagen besetzen:

$$2 \text{ Cr auf } 2 \text{ a } \bar{1} \quad 0,0,0, \quad 0, 1/2, 1/2 ;$$

Alle anderen Atome sollten auf der allgemeinen vierzähligen Lage

$$4 \text{ e } 1 \quad x,y,z, \quad -x,-y,-y, \quad -x,1/2+y,1/2-z, \quad x,1/2-y,1/2+z$$

sitzen.

In der hier untersuchten Verbindung liegen anstelle der gleichwertigen XO_4^{2-} -Ionen der normalen Tuttonschen Salze eine HPO_4^{2-} und eine PO_4^{3-} -Gruppe vor. Die Kristallstrukturbestimmung des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde daher in drei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden die HPO_4^- und die PO_4^- -Gruppen kristallographisch als gleichwertig behandelt. Es wurden die Lagen der Phosphoratome, der Phosphatsauerstoffatome, der Sauerstoffatome der Wassermoleküle und die Lage des Ammoniumstickstoffs bestimmt und verfeinert. Im zweiten Schritt wurde die Symmetrie erniedrigt und untersucht, ob sich bei unabhängiger Verfeinerung die HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} -Gruppen unterscheiden lassen. Im

dritten Schritt schließlich wurde geprüft, ob Aussagen über die Lagen der Wasserstoffatome des Ammoniumions und der Wassermoleküle gewonnen werden können. Die bei allen Strukturfaktorenberechnungen verwendeten Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography (1962) (14) entnommen. Das Ammoniumion wurde im ersten und im zweiten Schritt der Kristallstrukturbestimmung als kugelförmiges Ion betrachtet. Die entsprechenden Streufaktorkurven wurden nach Banyard und March (15) berechnet. Als Ausgangsparameter bei den Verfeinerungszyklen im ersten Abschnitt wurden die von H.F.Kay und M.W.Webb (16) für das $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestimmten Lageparameter verwendet.

5. Kristallstrukturbestimmung

1. Schritt: Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome und ohne Unterscheidung von HPO_4^{2-} und PO_4^{3-}

Da der Streubeitrag der Wasserstoffatome sehr gering ist, sollten im ersten Abschnitt der Strukturbestimmung die Lagen der Phosphoratome, der zum Phosphattetraeder gehörenden Sauerstoffatome, der Sauerstoffatome der Wassermoleküle und des Stickstoffs des Ammoniumions bestimmt werden. Mit den Lagen dieser Atome ist die Kristallstruktur des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Wesentlichen festgelegt. Bei dieser Betrachtungsweise ist vorausgesetzt, daß es sich bei der Symmetrie $\text{P}2_1/\text{c}$ um eine Pseudosymmetrie handelt. Im einzelnen wurden die Verfeinerungen in folgenden Abschnitten durchgeführt:

1. Die Lageparameter der oben genannten Atome wurden gemeinsam mit dem Skalierungsfaktor verfeinert (17). Dabei wurde mit geschätzten isotropen Temperaturfaktoren gerechnet.
2. Diese isotropen Temperaturfaktoren (die zwischen 1,0 und 2,0 lagen) wurden gemeinsam mit den Parametern und dem Skalierungsfaktor verfeinert.

3. Zuletzt wurden die isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope umgewandelt und in mehreren Cyclen gemeinsam mit dem Skalierungsfaktor verfeinert. Dabei wurden die Lageparameter festgehalten.

Die Zahl der in jedem Abschnitt durchgeführten Least-Squares-Verfeinerungscyclen richtete sich nach der Größe "shift/error". Es wurde grundsätzlich solange verfeinert, bis dieser Wert kleiner als 0,1 war. In der Regel wurde dieser Wert nach zwei Cyclen erreicht. Der R-Wert, der auf diese Weise durchgeführten Verfeinerung betrug nach dem letzten Cyclen 0,07%. In den Tabellen 29 und 30 sind die so ermittelten Parameter des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tab.29) und die anisotropen Temperaturfaktoren dieser Verbindung zusammengestellt.

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
P	0.2381(2)	0.6407(1)	0.1057(1)	1,01(2)
NH_4	0.3838(8)	0.3418(3)	0.1454(5)	1.95(7)
O(1)	0.3851(6)	0.7279(3)	0.0613(4)	1.69(5)
O(2)	0.0415(6)	0.6902(3)	0.1545(4)	1.92(6)
O(3)	0.3887(6)	0.5676(3)	0.2330(3)	1.50(6)
O(4)	0.1312(7)	0.5653(3)	-0.0376(3)	1.94(6)
$\text{H}_2\text{O}(1)$	0.0189(6)	0.1040(2)	-0.1621(3)	1.52(5)
$\text{H}_2\text{O}(2)$	0.1723(6)	0.1043(3)	0.1591(3)	1.54(4)
$\text{H}_2\text{O}(3)$	0.2865(5)	-0.0690(2)	-0.0085(3)	1.37(5)
Cr	0	0	0	0.79(1)

Tab.29 Die Atomparameter des $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	$B_{11} \cdot 10^4$	$B_{22} \cdot 10^4$	$B_{33} \cdot 10^4$	$B_{12} \cdot 10^4$	$B_{13} \cdot 10^4$	$B_{23} \cdot 10^4$
Cr	70,3(24)	13,6(5)	25,7(7)	2,2(9)	15,0(9)	-0,7(4)
P	77(3)	15,7(6)	34,5(8)	0,1(9)	13(1)	4,0(5)
NH ₄	163(13)	30(3)	66(4)	7(4)	38(6)	-4(2)
O(1)	140(9)	23(2)	68(3)	-6(3)	50(5)	6(2)
O(2)	141(10)	24(2)	91(4)	16(3)	68(5)	18(2)
O(3)	115(9)	30(2)	45(3)	12(3)	17(4)	8(2)
O(4)	234(12)	36(2)	35(3)	-33(4)	9(5)	-5(2)
H ₂ O(1)	201(10)	22(2)	38(3)	11(3)	34(4)	8(2)
H ₂ O(2)	123(10)	28(2)	48(3)	-10(3)	18(4)	-16(2)
H ₂ O(3)	99(8)	24(2)	48(3)	7(3)	26(4)	-4(2)

Tab. 30 Die anisotropen Temperaturfaktoren des
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Oktaeder $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ haben die Symmetrie C_i . Sie werden von je zwei Wassermolekülen aus den Lagen $\text{H}_2\text{O}(1)$, $\text{H}_2\text{O}(2)$ und $\text{H}_2\text{O}(3)$ gebildet. Die Wassermoleküle der gleichen Lage sind im Oktaeder in trans-Stellung angeordnet und haben den gleichen Abstand vom Chromatom. In der Tab. 31 sind die Abstände und die Winkel des $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeders zusammengestellt.

	(Å)		(Grad)
Cr - H ₂ O(1)	1,977(2)	H ₂ O(1) - Cr - H ₂ O(2)	89,46(8)
Cr - H ₂ O(2)	1,983(2)	H ₂ O(1) - Cr - H ₂ O(3)	90,13(5)
Cr - H ₂ O(3)	1,962(2)	H ₂ O(2) - Cr - H ₂ O(3)	91,28(7)
Mittelwert	1,974		

Tab. 31 Die Abstände und Winkel im Oktaeder

Da zwei Wassermoleküle einen deutlich größeren Abstand zum zentralen Chromatom aufweisen, sind die Oktaeder tetragonal verzerrt.

Die Abstände und Winkel des Phosphattetraeders sind in Tabelle 32 dargestellt.

		(Grad)	
	(Å)		
P - O(1)	1,525(2)	O(1) - P - O(2)	111,73(5)
P - O(2)	1,521(2)	O(1) - P - O(3)	110,02(8)
P - O(3)	1,535(2)	O(1) - P - O(4)	109,09(7)
P - O(4)	1,572(2)	O(2) - P - O(3)	111,19(6)
Mittelwert	1,538	O(2) - P - O(4)	107,90(6)
		O(3) - P - O(4)	106,75(7)
		Mittelwert	109,45

Tab. 32 Die Abstände und Winkel im PO_4 - Tetraeder

2.Schritt: Versuche zur Verfeinerung der Lageparameter der Phosphoratome und der Phosphatsauerstoffatome in der Raumgruppe C_i

Die kristallographisch gleichwertige Behandlung der Phosphat- und der Hydrogenphosphatgruppe ist eine Näherung. Um zu untersuchen, ob eine bessere Übereinstimmung der gemessenen mit den beobachteten Strukturamplituden zu erreichen ist, sollten die Parameter der Phosphat- und der Hydrogenphosphatgruppe unabhängig verfeinert werden. Dazu wurden die in der Raumgruppe $P2_1/c$ vierzähligen Lagen des Phosphors und der Phosphatsauerstoffatome in zwei zweizählige Lagen der triklinen Raumgruppe C_i aufgespalten und unabhängig voneinander verfeinert. Dabei wurde mit isotropen Temperaturfaktoren gearbeitet. Wegen der Aufspaltung der vierzähligen in zwei zweizählige Lagen tritt nun natürlich eine doppelte Zahl von unabhängigen Atomen auf. Nach zwei Cyclen betrug der R-Wert 0,085 %. Bei entsprechender Verfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/c$ betrug der R-Wert 0,087 %. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Strukturamplituden ist demnach bei der Symmetrierniedrigung nicht signifikant besser geworden. Die Tabelle 33 zeigt die Parameter der in der Raumgruppe C_i auf der zweizähligen Lage x,y,z und -x,-y,-z verfeinerten Atome.

	x	y	z
P(1)	0.2389	0.6410	0.1056
P(2)	-0.2376	0.1707	0.3942
O(1)	0.3839	0.7275	0.0627
O(2)	-0.3865	0.2273	0.4398
O(3)	0.0409	0.6899	0.1549
O(4)	-0.0414	0.1903	0.3460
O(5)	0.3885	0.5673	0.2339
O(6)	-0.3884	0.0676	0.2680
O(7)	0.1323	0.5653	-0.0369
O(8)	-0.1292	0.0661	0.5382

Tab. 33 Die Parameter der in C_i
verfeinerten Atome

Auch beim Vergleich der Atomparameter der zweizähligen mit denen der vierzähligen Lage zeigt sich, daß die Unterschiede recht gering sind. In Tabelle 34 sind die Absolutbeträge der Unterschiede zwischen den Parametern ($\Delta x, \Delta y$ und Δz) der Atome in C_i und denen in C_{2h}^5 angeführt.

Um die Größenordnung dieser Abweichungen besser übersehen zu können, wurden die entsprechenden Werte auch in $\text{\AA}$ umgerechnet.

	Δx	$\Delta x \cdot a [\text{\AA}]$	Δy	$\Delta y \cdot b [\text{\AA}]$	Δz	$\Delta z \cdot c [\text{\AA}]$
P(1)	0.00085	0.0052	0.00036	0.00441	0.00008	0.00073
P(2)	0.00045	0.00274	0.00003	0.00037	0.00012	0.00109
O(1)	0.00119	0.0073	0.00044	0.0053	0.00138	0.0125
O(2)	0.00142	0.00865	0.00044	0.0053	0.00057	0.00517
O(3)	0.00054	0.00328	0.00034	0.00416	0.00040	0.00364
O(4)	0.00003	0.00018	0.00008	0.00098	0.00053	0.0048
O(5)	0.00024	0.00146	0.00036	0.00368	0.00094	0.00855
O(6)	0.00033	0.0020	0.00001	0.00001	0.00098	0.0088
O(7)	0.0011	0.00676	0.00002	0.00025	0.00074	0.0067
O(8)	0.00203	0.0123	0.00072	0.0088	0.00062	0.00564

Tab. 34 Die Unterschiede zwischen den Parametern der beiden zweizähligen Lagen in C_i und der vierzähligen Lage in C_{2h}^5

Ein Vergleich der zweizähligen Lagen, die jeweils aus einer vierzähligen entstanden sind, zeigt wiederum, daß sich diese Parameter untereinander (abgesehen von den symmetriebedingten Vorzeichenänderungen und den additiven Gliedern $+1/2$ und $-1/2$) kaum unterscheiden. Die Tabelle 35 zeigt die Unterschiede in den Parametern der beiden aus einer vierzähligen entstandenen zweizähligen Lagen.

	Δx	$\Delta x \cdot a(\overset{0}{\text{\AA}})$	Δy	$\Delta y \cdot b(\overset{0}{\text{\AA}})$	Δz	$\Delta z \cdot c(\overset{0}{\text{\AA}})$
P	0.0013	0.0079	0.00033	0.00405	0.0000	0
0(1)	0.0026	0.0158	0.00013	0.0016	0.0024	0.022
0(2)	0.0015	0.0092	0.00042	0.0052	0.0009	0.0085
0(3)	0.00009	0.0006	0.0003	0.00356	0.00192	0.0174
0(4)	0.00314	0.019	0.0007	0.0091	0.0014	0.012

Tab. 35 Die Unterschiede der Parameter der beiden zusammengehörenden zweizähligen Lagen in C_i

Die P - O - Abstände der beiden nach der Symmetrierniedrigung unabhängigen Phosphattetraeder (Tab.36) liegen zwischen 1,503 und 1,568 $\overset{0}{\text{\AA}}$ bzw. 1,515 und 1,574 $\overset{0}{\text{\AA}}$ und betragen im Mittel 1,535 und 1,538 $\overset{0}{\text{\AA}}$. Für einen PO_3OH -Tetraeder würde man drei kurze Abstände (um 1,52 $\overset{0}{\text{\AA}}$) und einen deutlich längeren (um 1,66 $\overset{0}{\text{\AA}}$) erwarten. Zwar findet man bei der Symmetrierniedrigung drei kürzere und einen längeren P - O - Abstand, doch sind diese Werte für beide Lagen von Tetraedern zu finden. Die Lage des Protons, das in der stöchiometrischen Gleichung als Hydrogenphosphatwasserstoff formuliert wird, kann also über Abstandsbetrachtungen an den Phosphatgruppen nicht ermittelt werden.

	$\overset{0}{(A)}$		$\overset{0}{(A)}$
P(1) - O(1)	1,503(2)	P(2) - O(2)	1,531(2)
P(1) - O(3)	1,528(2)	P(2) - O(4)	1,515(2)
P(1) - O(5)	1,543(3)	P(2) - O(6)	1,532(2)
P(1) - O(7)	1,568(2)	P(2) - O(8)	1,574(2)
Mittelwert	1,536	Mittelwert	1,538

Tab. 36 Die Phosphor-Sauerstoffabstände der bei den Phosphattetraeder in der Raumgruppe C_i

3. Schritt: Versuch zur Bestimmung der Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen

In den Tutttonschen Salzen vom Typ $A_2B(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ werden die $B(H_2O)_6$ -Oktaeder mit den Sulfattetraedern über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Von jedem Wassermolekül gehen zwei Wasserstoffbrücken zu benachbarten Sulfatsauerstoffatomen aus. So entsteht die zweite Koordinationssphäre des Zentralions, bestehend aus den 12 mit den Wassermolekülen verknüpften Sauerstoffionen. Diese besetzen die Spitzen und sechs Flächenmitten eines recht regelmäßigen Oktaeders.

Die Lagen der von den Wassermolekülen im $(NH_4)_2Cr(HPO_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ ausgehenden Wasserstoffbrücken sind zu finden, wenn man die Abstände der Wassermoleküle zu den Phosphatsauerstoffen untersucht. Tabelle 37 zeigt die nächsten Sauerstoffnachbarn jedes Wassermoleküls mit den entsprechenden Abständen und den $O - H_2O - O$ - Bindungswinkeln.

Abstand	[Å]	Winkel	[Grad]
H ₂ O(1) - O(2)	2,557(2)	O(2) - H ₂ O(1) - O(4)	101,31(8)
H ₂ O(1) - O(4)	2,650(2)		
H ₂ O(2) - O(2)	2,640(3)	O(2) - H ₂ O(2) - O(3)	118,32(8)
H ₂ O(2) - O(3)	2,601(3)		
H ₂ O(3) - O(1)	2,598(2)	O(1) - H ₂ O(3) - O(3)	97,32(8)
H ₂ O(3) - O(3)	2,599(2)		
Mittelwert	2,607		

Tab. 37 Die Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen im Tuttenschen Salz des Chroms

Auch die Wasserstoffatome des Ammoniums bilden Wasserstoffbrücken zu benachbarten Sauerstoffatomen. Tabelle 38 zeigt die nächsten Sauerstoffnachbarn des Ammoniumions und damit die Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen.

Abstand	[Å]	Winkel	[Grad]
NH ₄ - O(1)	2,791(8)	O(1) - NH ₄ - O'(1)	104,99(10)
NH ₄ - O(3)	2,882(8)	O(1) - NH ₄ - O(3)	120,94(10)
NH ₄ - O'(1)	2,969(8)	O'(1) - NH ₄ - O(3)	104,01(10)
NH ₄ - O(2)	3,177(8)	O(1) - NH ₄ - O(2)	80,29(10)
Mittelwert	2,955		

Tab. 38 Die Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen, die vom Ammoniumion ausgehen.

Die Bindungsabstände N-H ...O betragen im Mittel 2,96 Å und liegen damit deutlich über dem mittleren O-H ...O Abstand von 2,61 Å .

6. Diskussion der Kristallstruktur von
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit den bisher
bekannten Tutttonschen Salzen

Die isomorphe Reihe von Doppelsalzen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_2\text{B}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde erstmals von A.E.H. Tutton (18) untersucht und daher auch nach ihm benannt. W.Hoffmann (19) führte die ersten röntgenographischen Kristallstrukturuntersuchungen an diesen Verbindungen durch und klärte die Struktur im Wesentlichen auf. In den Jahren ab 1960 erschien eine größere Zahl von Arbeiten über die Tutttonschen Salze. Die Kristallstrukturen aller bisher bekannten Verbindungen dieses Typs wurden röntgenographisch ermittelt, wobei das Hoffmannsche Strukturmodell in einigen Punkten verändert wurde. Mit Hilfe der Neutronenbeugung gelang es auch, Aussagen über die Lagen der Wasserstoffatome zu machen. Mit EPR-spektroskopischen Messungen wurden Kristallfeldeffekte des zweiwertigen Metallions, das von sechs Molekülen Wasser umgeben ist, studiert.

Die stöchiometrische Formel $\text{A}_2\text{B}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bietet viele Variationsmöglichkeiten der Zusammensetzung dieser Verbindungen. Als einwertiges Ion A können NH_4 , K und Tl, als B^{2+} können Mg, Zn, Fe, Co, Ni, V, Cu und Cd auftreten. Als X kommt S und Se in Frage. Die Tabelle 39 gibt eine Übersicht über alle bisher bekannten Verbindungen, die zu den Tutttonschen Salzen gehören.

$A_2^+ B^{2+} (XO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$a [Å]$	$b [Å]$	$c [Å]$	$\beta [Grad]$	Author
$(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,324	12,597	6,211	107,14	20
$K_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,072	12,212	6,113	104°50'	28
$(NH_4)_2 Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,2105(14)	12,3795(17)	6,3016(13)	106,112(18)	29
$(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,383(15)	12,669(20)	6,220(5)	107°03'(6')	23
$(NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,241(20)	12,544(15)	6,243(5)	106°58'(6')	23
$(NH_4)_2 Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,267(20)	12,445(15)	6,298(5)	106°9'(6')	26
$(NH_4)_2 Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,279(12)	12,568(15)	6,253(5)	106°49'(6')	22
$(NH_4)_2 V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,42(3)	12,76(3)	6,22(2)	107,2(2)	27
$(NH_4)_2 Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,254(2)	12,521(4)	6,244(1)	107,06(4)	27
$(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,32(2)	12,65(2)	6,24(1)	106,8(1)	27
$(NH_4)_2 Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,208(2)	12,349(2)	6,293(2)	106°9'	24
$(NH_4)_2 Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,433(10)	12,823(15)	6,286(6)	106°52'(6')	25
$(NH_4)_2 Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,398(15)	12,742(20)	6,256(6)	106°59'(6')	30
$(NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,181(1)	12,459(1)	6,239(1)	106°57'(2')	21
$(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,28	12,57	6,20	107°6'	19
$(NH_4)_2 Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,205	12,475	6,225	106°52'	19
$(NH_4)_2 Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,35	12,705	6,27	106°41'	19
$(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,28	12,57	6,22	106°50'	19
$K_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,04	12,24	6,095	104°48'	19
$Tl_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,22	12,42	6,185	106°30'	19
$(NH_4)_2 Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	9,42	12,72	6,30	106°27'	19

Tab. 39 Die bisher synthetisierten Tuttonschen Salze und ihre Gitterparameter

Alle Tuttonschen Salze sind monoklin und kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$. In anderen Veröffentlichungen wird die Raumgruppe $P2_1/a$ angegeben. In Übereinstimmung mit den International Tables for X-Ray Crystallography (14) wird die Struktur in dieser Arbeit in der Raumgruppe $P2_1/c$ beschrieben. Bezüglich $P2_1/a$ müssen in dieser Aufstellung die Achsen a und c sowie die Lageparameter x und z vertauscht werden.

Die wesentlichen Bausteine im Kristallgitter der Tuttonschen Salze sind $B(H_2O)_6$ -Oktaeder und XO_4 -Tetraeder. Diese Gruppen sind im Kristallgitter so gepackt, daß Hohlräume entstehen, die von den einwertigen Kationen besetzt werden. Das ganze Gitter wird stabilisiert durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen. Tritt Ammonium als einwertiges Kation auf, so ergibt sich eine zusätzliche Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

Ein Vergleich der Parameter des Ammoniumnickelsulfat (21) mit denen von $(NH_4)_2Cr(HPO_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ zeigt, daß auch diese Verbindung strukturell in die Reihe der Tuttonschen Salze gehört (Tab.40).

Parameter

Atom	x		y		z	
	(21)	diese Arb.	(21)	diese Arb.	(21)	diese Arb.
Ni,Cr	0	0	0	0	0	0
S,P	0.2586(15)	0.2381(2)	0.6360(6)	0.6407(1)	0.0910(10)	0.1057(1)
N	0.348(4)	0.3838(8)	0.347(2)	0.3418(3)	0.133(3)	0.1554(5)
O(1)	0.419(4)	0.3851(6)	0.729(2)	0.7279(3)	0.089(4)	0.0613(4)
O(2)	0.049(4)	0.0415(6)	0.679(2)	0.6902(3)	0.117(3)	0.1545(4)
O(3)	0.377(4)	0.3887(6)	0.570(2)	0.5676(3)	0.220(4)	0.2330(3)
O(4)	0.220(6)	0.1312(7)	0.573(2)	0.5653(3)	-0.051(3)	-0.0376(3)
H ₂ O(1)	0.020(4)	0.0189(6)	0.106(2)	0.1040(2)	-0.167(3)	-0.1621(3)
H ₂ O(2)	0.149(4)	0.1723(6)	0.110(2)	0.1043(3)	0.161(2)	0.1591(3)
H ₂ O(3)	0.300(3)	0.2865(5)	-0.065(2)	-0.0690(2)	0.006(4)	-0.0085(3)

Tab. 40 Vergleich der Parameter des $(NH_4)_2Cr(HPO_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ mit denen des Ammoniumnickelsulfats nach (21)

Die $B(H_2O)_6$ -Oktaeder der Chromverbindung haben vier etwa gleich große Cr-O-Abstände (2 mal $1,983(2) \text{ \AA}$ und 2 mal $1,977(2) \text{ \AA}$) und zwei deutlich kürzere, die sich gegenüberliegen (2 mal $1,962(2) \text{ \AA}$). Da Cr^{3+} ebenso wie V^{2+} drei d-Elektronen besitzt, sollten die $B(H_2O)_6$ -Oktaeder dieser Verbindungen eine ähnliche Geometrie aufweisen. Die V-O-Abstände im $(NH_4)_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (27) betragen viermal $2,16(1) \text{ \AA}$ und zweimal $2,12(1) \text{ \AA}$. Auch hier stehen also zwei in trans-Position angeordnete Liganden deutlich näher am Zentralatom als die restlichen vier äquatorialen. Die Sulfattetraeder in den Tuttonschen Salzen weisen mittlere S-O-Abstände von $1,46$ bis $1,49 \text{ \AA}$ auf. Die S-O-Abstände variieren innerhalb eines Tetraeders um maximal $0,06 \text{ \AA}$. Auch die Winkel sind nur wenig vom idealen Tetraederwinkel verzerrt. Die P-O-Abstände der HPO_4 - und PO_4 -Gruppen des $(NH_4)_2Cr(HPO_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ liegen zwischen $1,521(2) \text{ \AA}$ und $1,572(2) \text{ \AA}$ und betragen im Mittel $1,538 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit dem für P-O-Abstände in PO_4 -Tetraedern erwarteten Mittelwert von $1,54 \text{ \AA}$ gut überein.

Die Lagen der von den Wassermolekülen zu den Phosphatsauerstoffatomen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen konnten ermittelt werden. Die Abstände der Wasserstoffverbrückten Sauerstoffatome ($O \dots H-O$) liegen zwischen $2,557(2) \text{ \AA}$ und $2,650(2) \text{ \AA}$ und betragen im Mittel $2,607 \text{ \AA}$. Die Winkel, die von jeweils drei wasserstoffverbrückten Sauerstoffatomen eingeschlossen werden ($O \dots H-O-H \dots O$), liegen zwischen $97,32(8)^\circ$ und $118,32(8)^\circ$ und entsprechen einer annähernd tetraedrischen Anordnung um die Wassermoleküle. Die vom Ammoniumion ausgehenden Wasserstoffbrücken weisen erwartungsgemäß größere Bindungsabstände auf. Sie betragen im Mittel $2,955 \text{ \AA}$ und liegen zwischen $2,791(8) \text{ \AA}$ und $3,177(8) \text{ \AA}$. Ein Vergleich mit den Tuttonschen Salzen zeigt, daß hier ein ähnliches System von Wasserstoffbrückenbindungen auftritt. So liegen die im $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ von den Wassermolekülen ausgehenden Wasserstoffbrücken zwischen $2,62 \text{ \AA}$ und $2,86 \text{ \AA}$ (Mittel-

wert $2,76 \overset{\circ}{\text{\AA}}$). Die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungsabstände ($\text{NH} \dots \text{O}$) in Tutttonschen Salzen mit Ammonium als einwertigem Kation sind mit denen des Ammoniumchromphosphats vergleichbar. Im $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen sie im Mittelwert $2,983 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und liegen zwischen $2,879(15) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $3,123(15) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (27). Die Lagen der Protonen im $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die in der stöchiometrischen Formel als Hydrogenphosphatprotonen formuliert wurden, ließen sich auch bei Symmetrierniedrigung auf die triklone Raumgruppe C_i und unabhängiger Verfeinerung der Parameter von in diesem Falle 2 Lagen Phosphoratomen und 8 Lagen Sauerstoffatomen nicht ermitteln. Es kann daher angenommen werden, daß diese beiden Protonen statistisch auf die 16 Phosphatsauerstoffatome in der Elementarzelle verteilt sind.

III. Kristallstrukturuntersuchungen an den Verbindungen



Einleitung

In den vorhergehenden Kapiteln dieser Arbeit wird über Untersuchungen an oxidischen 3-5-Verbindungen mit einwertigen Alkali- und Ammoniumkationen berichtet. Im Zusammenhang damit sollte auch auf die alkalifreien Grundtypen dieser Verbindungsklasse eingegangen werden.

Chrom(III)phosphathexahydrat und Aluminiumphosphatdihydrat sind solche 3-5-Oxide, die sowohl strukturechemisch als auch von den Bildungsbedingungen her dem vorher behandelten Tutttonschen Salz bzw den Taranakitverbindungen ähneln.

Kristallstrukturbestimmung des Chrom(III)phosphat- hexahydrats

Das tertiäre Phosphat des dreiwertigen Chroms wurde von Rammelsberg (35), Joseph und Ray (36) und Glühmann (37) untersucht. Diese Autoren erhielten es als purpurfarbene hexagonale Kristalle. Jameson und Salmon (38) untersuchten das Phasendiagramm im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ und erhielten dabei auch $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sullivan und Mc.Murdie (39) gaben das Pulverdiagramm dieser Verbindung an. Lukazewski und Redfern (40,41) studierten den thermischen Abbau dieses Chromphosphats in ihren Arbeiten zur Darstellung SiO_2 -analoger Verbindungen des Chroms.

1. Darstellung und Analyse des $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde ähnlich wie das Tuttonsche Salz des Chroms synthetisiert. Die violette Lösung des Hexaquoichrom(III)-ions wurde schwach (pH 3) mit HCl angesäuert und bei 0 bis 5° einige Wochen aufbewahrt. Dann wurde sie mit 8 %iger H_3PO_4 auf das Molverhältnis $\text{Cr} : \text{PO}_4 = 1 : 1$ gebracht. Beim anschließenden Zugeben von 0,1n KOH unter Rühren und Eiskühlung bildete sich ein anfangs feinkristalliner fliederfarbener Niederschlag von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nach einigen Tagen unter der Mutterlauge bei 0 bis 5° waren die Kristalle bis zu ca. 1 mm Kantenlänge gewachsen. Sie hatten die Form von unregelmäßig sechseckigem Querschnitt. Die Farbe war dunkelviolet.

Für die chemische Analyse wurde ca. 1 g in wenig halbkonzentrierter HCl gelöst. Chrom wurde flammenphotometrisch, Phosphat gravimetrisch und der Wassergehalt aus dem Glühverlust bestimmt. Tabelle 41 zeigt die theoretischen und die experimentellen Werte für $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	%gef	% th
Cr	20,2	20,39
PO ₄	37,3	37,23
H ₂ O	42,4	42,38
	99,9	100,00

Tab. 41 Die Analysenwerte des CrPO₄·6H₂O

Der Wasserabbau wurde in der Thermowaage bei einem Druck von weniger als 10^{-3} Torr durchgeführt. Abbildung 15 zeigt die Gewichts-Temperaturkurve. Bis ca. 80°C ist CrPO₄·6H₂O bei diesen Bedingungen (P₂O₅ als Trocknungsmittel) stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung setzt ein Gewichtsverlust ein und die Verbindung wird hellgrün. Bis 500°C ist alles Wasser abgegeben. Das Kristallgitter ist zusammengebrochen. Der Rückstand (sowie Proben, die nur bis 100°C erwärmt wurden) ist röntgenamorph. Auch bei geringeren Aufheizgeschwindigkeiten (25°C/h) sind keine weiteren Hydratstufen des Chromphosphats zu erkennen. Alle Wassermoleküle scheinen ähnliche chemische Umgebung zu haben und gleich fest gebunden zu sein. Die Dichte von CrPO₄·6H₂O wurde pyknometrisch mit H₂O als Pyknometerflüssigkeit bestimmt. Sie beträgt 1,99₁ g/cm³.

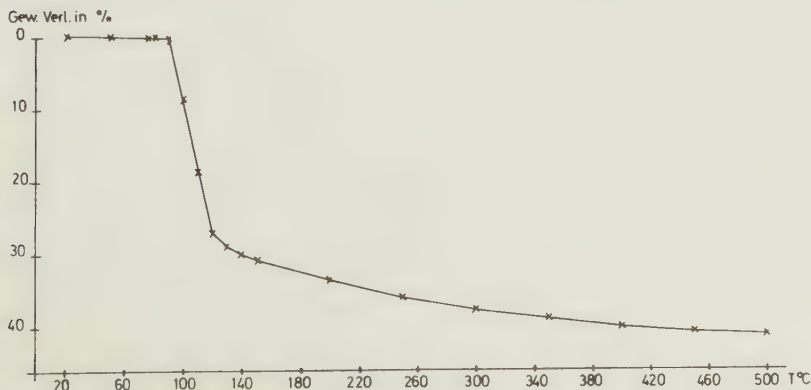
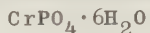


Abb. 15 Der thermische Abbau von CrPO₄·6H₂O

2. Die Bestimmung der kristallographischen Daten von



Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden Kristalle ausgesucht, die die Form von sechseckigen Prismen aufwiesen. Die Kantenlänge dieser Kristalle lag zwischen 0,05 und 0,5 mm. Zur vorläufigen Bestimmung der Gitterkonstanten, der Kristallklasse und der Raumgruppe wurden orientierende Drehkristall- Weissenberg- und Precessionaufnahmen angefertigt. Die exakten Gitterkonstanten und der monokline Winkel wurden nach der Justierung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer durch Verfeinerung der so gewonnenen Daten mit dem Programmsystem "ANGSET" erhalten. In der Tabelle 42 sind die kristallographischen Daten von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zusammengestellt.

$a = 9,881(5) [\overset{0}{\text{\AA}}]$	$V_{\text{EZ}} = 1575,96 [\overset{0}{\text{\AA}}^3]$
$b = 6,894(3) [\overset{0}{\text{\AA}}]$	monoklin
$c = 23,456(14) [\overset{0}{\text{\AA}}]$	$\rho_{\text{rö}} = 2,150 [\text{g}/\text{cm}^3]$
$\beta = 99,49(3)^\circ$	$\text{FG} = 255,08$
	$\rho_{\text{exp}} = 1,991 [\text{g}/\text{cm}^3]$
$hkl:h+k=2n$	$Z = 8$
$h0l:h=2n, l=2n$	Raumgruppe $C_{2h}^6 - C 2/c$
$h00:h=2n$	
$0k0:k=2n$	
$00l:l=2n$	

Tab. 42 Die kristallographischen Daten von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

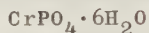
3. Messung der Reflexintensitäten auf dem AED

Die Intensitäten der Reflexe wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen. Hierbei wurde wie bei dem "Tutttonschen Salz" $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorgegangen. Das Kriställchen war so orientiert, daß die a^* - und die b^* -Achse in der Ebene des Phikreises lagen und c^* schräg nach oben wies. Die technischen Angaben bei der Messung der Reflexintensitäten sind in Tabelle 43 zusammengefaßt.

Strahlung	$\text{Mo}_{K\alpha}$
Kollimatorblende $\emptyset$	1 mm
Theta max	35°
h max	15
h min	0
k max	0
k min	-11
l max	30
l min	-30
Zahl der gem. Reflexe	5431
JUP	0,6
Zahl der Reflexe zur Struktur- amplitudenberechnung	2372

Tab. 43 Die messtechnischen Daten von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4. Der Gang der Kristallstrukturbestimmung beim



Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten, der Kristallklasse und der Raumgruppe von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und nach den Arbeiten am Tuttonschen Salz des Chroms lag es nahe, Zusammenhänge in strukturchemischer Sicht zu 2-6-oxidischen Phasen zu suchen. Als Grundtyp mit der Zusammensetzung $\text{ABO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ boten sich die Hexahydrate der Sulfate von zweiwertigen Metallen an. Von diesen Verbindungen sind $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallographisch genau untersucht (42,43). Sie sind isotyp und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe C2/c (C_{2h}^6). Als Beispiel für diese Verbindungen sind die kristallographischen Daten von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Tabelle 44 angeführt.

$a = 10,110(5) [\text{\AA}]$	$b = 98, 30^\circ$
$b = 7,122(3) [\text{\AA}]$	monoklin : C2/c (C_{2h}^6)
$c = 24,41 (1) [\text{\AA}]$	$Z = 8$

Tab. 44 Die kristallographischen Daten von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (43)

Aufgrund der klaren Übereinstimmung der kristallographischen Daten der Me^{2+} -Sulfathexahydrate mit denen des $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erschien es sinnvoll, das Strukturmodell dieser Verbindungen auf das Chromphosphat zu übertragen. Als Ausgangsparameter bei der Strukturbestimmung wurden daher die des $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Zalkin und Ruben verwendet (43).

Die Atomformfaktoren, die zur Strukturamplitudenberechnung verwendet wurden, wurden den International Tables for X-Ray Crystallography (1962) entnommen (14). Die Lagen der Wasserstoffatome sollten in den ersten Abschnitten der Strukturverfeinerung nicht berücksichtigt werden. Auf sie wird im folgenden noch eingegangen. Die Strukturbestimmung wurde in folgende Abschnitte aufgeteilt: Zuerst wurden die Lageparameter x, y und z der Atome gemeinsam mit

dem Skalierungsfaktor verfeinert. Dabei wurden geschätzte isotrope Temperaturfaktoren ($B_{Cr}=1$, $B_P=1$, $B_O=1,5$, $B_{H_2O}=1,5$) festgehalten.

Als nächstes wurden die Parameter gemeinsam mit dem Skalierungsfaktor und den isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Schließlich wurden die so gefundenen isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope umgewandelt und diese verfeinert. Dabei wurden die Lageparameter festgehalten. Eine gleichzeitige Verfeinerung von Parametern mit anisotropen Temperaturfaktoren hätte zuviel Rechenaufwand erfordert. Die Zahl der Verfeinerungszyklen in den einzelnen Abschnitten richtete sich nach der Größe "shift/error". Nach 2, maximal 3 Cyclen in jedem Abschnitt hatte sie den Betrag 0,1 unterschritten. Die R-Werte betrugen nach dem zweiten Abschnitt 0,09 und nach dem dritten 0,06 %.

5. Die Kristallstruktur von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Lageparameter der Chrom-Phosphat- und Sauerstoffatome von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 45, die anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 46 aufgeführt.

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Cr(1)	0	0	0	0,85
Cr(2)	0	0,9382(2)	1/4	0,90
P	0,8596(1)	0,4440(2)	0,1236(1)	0,97
O(1)	0,7610(5)	0,6027(7)	0,1370(2)	1,52
O(2)	0,9860(5)	0,4381(8)	0,1713(2)	1,77
O(3)	0,9033(4)	0,4906(7)	0,0647(2)	1,57
O(4)	0,7870(5)	0,2451(8)	0,1180(2)	1,75
H ₂ O(5)	0,5778(5)	0,7150(7)	0,0501(2)	1,56
H ₂ O(6)	0,5346(5)	0,3134(8)	0,0642(2)	1,78
H ₂ O(7)	0,3148(5)	0,5382(7)	0,0203(2)	1,63
H ₂ O(8)	0,8945(5)	0,1426(7)	0,2820(2)	1,52
H ₂ O(9)	0,8950(5)	0,7349(8)	0,2829(2)	1,82
H ₂ O(10)	0,8567(5)	0,9377(8)	0,1807(2)	1,93

Tab. 45 Parameter der Atome (ohne H-Atome) im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und die entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren

	$B_{11} \cdot 10^4$	$B_{22} \cdot 10^4$	$B_{33} \cdot 10^4$	$B_{12} \cdot 10^4$	$B_{13} \cdot 10^4$	$B_{23} \cdot 10^4$
Cr(1)	10(1)	58(2)	3,7(2)	-0(1)	-1(3)	-1(1)
Cr(2)	27(1)	46(2)	3,7(2)	0	0,5(3)	0
P	23(1)	53(2)	4,6(2)	-1(1)	-1,4(3)	-4(5)
O(1)	36(3)	93(8)	7 (1)	8(4)	2(1)	-0,1(17)
O(2)	44(3)	95(8)	8 (1)	5(4)	-9(1)	-2(2)
O(3)	42(3)	92(7)	6 (1)	-6(4)	3(1)	-2(2)
O(4)	41(3)	75(7)	9 (1)	-10(4)	-5(1)	4(2)
H ₂ O(5)	38(3)	102(7)	7 (1)	5(4)	-3(1)	-8(2)
H ₂ O(6)	41(3)	114(9)	8 (1)	-14(4)	-5(1)	10(2)
H ₂ O(7)	28(3)	141(10)	8 (1)	3(4)	1(1)	-7(2)
H ₂ O(8)	42(3)	79(8)	7 (1)	-2(4)	4(1)	-5(2)
H ₂ O(9)	48(3)	86(8)	10 (1)	-2(4)	4(1)	9(2)
H ₂ O(10)	65(3)	101(8)	6 (1)	-10(5)	-9(1)	1(2)

Tab. 46 Anisotrope Temperaturfaktoren von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Cr-O-Abstände in den beiden Sorten von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ - Oktaedern sind in Tabelle 47 zusammengestellt. Der Oktaeder von Wassermolekülen um das Cr-Atom der Lage 1 wird aus je zwei Wassermolekülen der Lagen $\text{H}_2\text{O}(5)$, $\text{H}_2\text{O}(6)$ und $\text{H}_2\text{O}(7)$ gebildet. Die beiden Wassermoleküle mit dem deutlich größeren Cr-O-Abstand, $1,983 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ gegenüber $1,968 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ der vier restlichen Wassermoleküle, liegen sich gegenüber. Der Oktaeder ist also tetragonal verzerrt. Aus Symmetriegründen liegen die jeweils in trans-Position angeordneten Wassermoleküle genau auf der Verbindungslinie mit dem Zentralatom. Die Oktaeder der Chromlage 1 haben die Symmetrie $\bar{1}$. Die um das Chromatom der Lage 2 angeordneten Wasseroktaeder sind weniger regelmäßig. Die Punktsymmetrie dieses Chromatoms ist 2. Deshalb weichen auch die Winkel zwischen zwei in trans-Position angeordneten Wassermolekülen geringfügig von 180° ab. Von den Bindungslängen her sind die $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(2)$ -Oktaeder sehr viel weniger verzerrt als die Oktaeder (1). Die maximalen Abweichungen der Bindungslängen

betragen $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Die Abstände und die Winkel in den beiden Sorten von Oktaedern im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind in den Tabellen 47 und 48 zusammengestellt.

$\left(\overset{\text{O}}{\text{A}} \right)$			
Cr(1) - H ₂ O(5)	1,968(1)	2 mal	
Cr(1) - H ₂ O(6)	1,968(1)	2 mal	
Cr(1) - H ₂ O(7)	1,983(1)	2 mal	
Cr(2) - H ₂ O(8)	1,974(1)	2 mal	
Cr(2) - H ₂ O(9)	1,975(1)	2 mal	
Cr(2) - H ₂ O(10)	1,971(1)	2 mal	
Mittelwert	1,973		

Tab. 47 Chrom-Sauerstoffabstände in den beiden Arten von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern

	Winkel	(Grad)
H ₂ O(5) - Cr(1) - H ₂ O(7)	92,35 und	87,65
H ₂ O(5) - Cr(1) - H ₂ O(6)	91,90 und	88,10
H ₂ O(6) - Cr(1) - H ₂ O(7)	87,31 und	92,69
H ₂ O(8) - Cr(2) - H ₂ O(9)	90,78 und	179,36
H ₂ O(8) - Cr(2) - H ₂ O(10)	92,27 und	87,85
H ₂ O(9) - Cr(2) - H ₂ O(10)	88,24 und	91,63
H ₂ O(8) - Cr(2) - H ₂ O(8)	88,86	
H ₂ O(9) - Cr(2) - H ₂ O(9)	89,59	
H ₂ O(10) - Cr(2) - H ₂ O(10)	179,82	

Tab. 48 Winkel in den beiden Arten von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern

Die Phosphor-Sauerstoffabstände in den Phosphattetraedern sind in Tabelle 49, die Tetraederwinkel in Tabelle 50 aufgeführt.

	Abstand($\text{\AA}$)
P - O(1)	1,531(2)
P - O(2)	1,533(2)
P - O(3)	1,549(1)
P - O(4)	1,543(2)
Mittelwert	1,539

Tab. 49 P-O-Abstände in den Phosphattetraedern

	Winkel($^{\circ}$)
O(1) - P - O(2)	109,84(8)
O(1) - P - O(3)	108,34(8)
O(1) - P - O(4)	110,47(8)
O(2) - P - O(3)	110,06(8)
O(2) - P - O(4)	110,48(8)
O(3) - P - O(4)	107,59(8)

Tab. 50 Winkel in den Phosphattetraedern

6. Die Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen

In der Elementarzelle von $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind sechs Gruppen von je 8 Wassermolekülen enthalten. Wenn jedes Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Phosphatsauerstoff oder einem Wassermolekül eines anderen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeders ausbildet, werden die $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder mit den Phosphattetraedern und auch untereinander zu einem dreidimensionalen Raum-Verband vernetzt. Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen, die dem gleichen Chromatom angehören, sind aus sterischen Gründen nicht möglich. Von jedem Wassermolekül sollten zwei Wasserstoffbrücken zu Phosphatsauerstoffen oder anderen

Wassermolekülen ausgehen. Da Sauerstoffatome, die über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden sind, einen deutlich kleineren Abstand voneinander haben, sollte es möglich sein, die durch Wasserstoffbindungen miteinander verbundenen Atome durch die Abstände zu lokalisieren. Die im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auftretenden kürzesten Abstände zwischen Wassermolekülen und Sauerstoffatomen sind in Tabelle 51 zusammengestellt.

	(Å)	H-Brückenbindung
$\text{H}_2\text{O}(5) - \text{O}(1)$	2,610	+
$\text{H}_2\text{O}(5) - \text{O}(3)$	2,626	+
$\text{H}_2\text{O}(6) - \text{O}(3)$	2,577	+
$\text{H}_2\text{O}(6) - \text{O}(4)$	2,645	+
$\text{H}_2\text{O}(7) - \text{O}(4)$	2,751	+
$\text{H}_2\text{O}(7) - \text{O}(3)$	2,693	+
$\text{H}_2\text{O}(8) - \text{O}(1)$	2,647	+
$\text{H}_2\text{O}(10) - \text{O}(1)$	2,638	+
$\text{H}_2\text{O}(10) - \text{O}(4)$	2,606	+
$\text{H}_2\text{O}(8) - \text{H}_2\text{O}(9)$	3,079	-
$\text{H}_2\text{O}(9) - \text{O}(4)$	3,164	-
Mittelwert	2,640	

Tab. 51 Kürzeste Abstände der Sauerstoffatome von Wassermolekülen zu Phosphatsauerstoffatomen und Sauerstoffatomen anderer Wassermoleküle

Die Wassermoleküle (5), (6), (7) und (10) bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Phosphatsauerstoffatomen aus (Tab. 51). Der mittlere $\text{H}_2\text{O} - \text{O}$ - Bindungsabstand beträgt hier 2,643 Å. Jedes Wassermolekül der Lage (8) weist jedoch nur einen kurzen Abstand zu einem Phosphatsauerstoffatom auf ($\text{H}_2\text{O}(8) - \text{O}(1) = 2,647$ Å). Der nächste Nachbar jedes $\text{H}_2\text{O}(8)$ ist ein Wassermolekül der Lage (9) im Abstand von 3,079 Å. Die Wassermoleküle (9) haben überhaupt keinen

nahen Phosphatsauerstoffnachbarn. Die kürzesten Abstände sind hier $\text{H}_2\text{O}(9) - \text{H}_2\text{O}(8)$ mit $3,079 \text{ \AA}$ und $\text{H}_2\text{O}(9) - \text{O}(4)$ mit $3,164 \text{ \AA}$. Obwohl diese $\text{O} - \text{O}$ -Abstände noch deutlich unter den Abständen nicht wasserstoffverbrückter Sauerstoffatome liegen ($3,3$ bis $3,4 \text{ \AA}$), kann es sich hier nicht um typische Wasserstoffbindungen handeln.

Die für das $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ermittelten Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen stimmen bis auf die von den Wassermolekülen der Lagen (8) und (9) ausgehenden Bindungen mit denen im $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ überein. Tabelle 51 zeigt die im $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von den einzelnen Wassermolekülen gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen mit den jeweiligen $\text{O} - \text{O}$ -Abständen (43).

	($\overset{\text{O}}{\text{A}}$)
$\text{H}_2\text{O}(5) - \text{O}(1)$	2,785
$\text{H}_2\text{O}(5) - \text{O}(3)$	2,766
$\text{H}_2\text{O}(6) - \text{O}(3)$	2,747
$\text{H}_2\text{O}(6) - \text{O}(4)$	2,785
$\text{H}_2\text{O}(7) - \text{O}(4)$	2,906
$\text{H}_2\text{O}(7) - \text{O}(3)$	2,934
$\text{H}_2\text{O}(8) - \text{O}(1)$	2,796
$\text{H}_2\text{O}(8) - \text{O}(2)$	2,707
$\text{H}_2\text{O}(9) - \text{O}(2)$	2,721
$\text{H}_2\text{O}(9) - \text{H}_2\text{O}(8)$	3,068
$\text{H}_2\text{O}(10) - \text{O}(1)$	2,794
$\text{H}_2\text{O}(10) - \text{O}(4)$	2,777
Mittelwert	2,816

Tab. 52 Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen
im $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsabstände der Wasserstoffbrückenbindungen im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegen mit ihrem Mittelwert von $2,640 \text{ \AA}$ deutlich unter dem Mittelwert für diese Abstände im $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,816 \text{ \AA}$). Dies ist mit der höheren Ionenladung der Baugruppen des Chromphosphats zu erklären. Offensichtlich pressen die PO_4^{3-} - und die

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Gruppen das Gitter stärker zusammen als die vergleichbaren zweiwertigen SO_4^{2-} - und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ionen und bewirken damit auch kürzere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände.

Im $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist nur der $\text{Cr}(1)(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder tetragonal verzerrt, während die Cr - O - Bindungslängen des Oktaeders $\text{Cr}(2)(\text{H}_2\text{O})_6$ sich nur geringfügig unterscheiden (maximal 0,004 Å). Die Oktaedergruppen des $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weisen dagegen beide die tetragonale Verzerrung auf (Tab.53). Die Mg - O - Bindungslängen unterscheiden sich um 0,036 Å (Lage (1) bzw. 0,029 Å (Lage (2))).

	(Å)		(Å)
Mg(1) - $\text{H}_2\text{O}(5)$	2,046(2)	Cr(1) - $\text{H}_2\text{O}(5)$	1,968(1)
Mg(1) - $\text{H}_2\text{O}(6)$	2,044(2)	Cr(1) - $\text{H}_2\text{O}(6)$	1,968(1)
Mg(1) - $\text{H}_2\text{O}(7)$	2,080(2)	Cr(1) - $\text{H}_2\text{O}(7)$	1,983(1)
Mg(2) - $\text{H}_2\text{O}(8)$	2,083(2)	Cr(2) - $\text{H}_2\text{O}(8)$	1,974(1)
Mg(2) - $\text{H}_2\text{O}(9)$	2,054(2)	Cr(2) - $\text{H}_2\text{O}(9)$	1,975(1)
Mg(2) - $\text{H}_2\text{O}(10)$	2,059(2)	Cr(2) - $\text{H}_2\text{O}(10)$	1,971(1)

Tab. 53 Vergleich der Bindungslängen der Gruppen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$

Der Vergleich der Bindungslängen in den Sulfat- und Phosphattetraedern (Tab.54) zeigt, daß diese Baugruppen in beiden Kristallgittern ähnliche Verzerrungen aufweisen (S - O - Bindungen maximal 0,022 Å, P - O - Bindungen maximal 0,018 Å)

	(Å)		(Å)
S - O(1)	1,476(2)	P - O(1)	1,531(2)
S - O(2)	1,460(3)	P - O(2)	1,533(2)
S - O(3)	1,482(2)	P - O(3)	1,549(1)
S - O(4)	1,475(2)	P - O(4)	1,543(2)
Mittelwert	1,473	Mittelwert	1,539

Tab. 54 Bindungslängen in den Sulfat- und Phosphattetraedern

7. Darstellung und Analyse von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bei den Versuchen zur Synthese der ternären Alkali- Me^{3+} -verbindungen wurden gelegentlich auch alkalifreie Bodenkörper, z.B. $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Existenzbereiche dieser Verbindungen liegen im schwach sauren pH-Bereich. Offensichtlich wird ihre Bildung durch die in der Lösung vorhandenen Kationen beeinflusst. Sie entstanden nämlich immer dann, wenn zur Einstellung des pH-Wertes Ammoniak, Methylamin oder Kaliumhydroxid verwendet wurde. Reproduzierbar konnte die Verbindung $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach der folgenden Vorschrift dargestellt werden.

50 ml AlCl_3 -Lösung (1,78 mMol/ml) wurden im Becherglas mit 80 ml H_3PO_4 -Lösung (1,77 mMol/ml) versetzt. Die Lösung wurde auf 90° erwärmt und unter Rühren und pH-Kontrolle 0,1n NH_4OH (KOH , $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}$) aus einer Bürette langsam zugetropft, bis der pH-Wert auf 3,2 angestiegen war. Die dicke milchige Suspension des feinen Niederschlages wurde mit 100 ml kochendem Wasser verdünnt und in mehrere Glasampullen aufgeteilt. Die Ampullen wurden abgeschmolzen und bei 95° ca. 4 Wochen im Trockenschrank aufbewahrt. Aus dem anfangs röntgenamorphen Niederschlag bildeten sich durch viele Flächen begrenzte tropfenförmige Kristalle von bis zu 1 mm Größe.

Zur Analyse wurden ca. 500 mg im Vakuum getrockneter Substanz in wenig halbkonzentrierter HCl gelöst. Aluminium wurde komplexometrisch, Phosphat gravimetrisch und der Wassergehalt durch Glühverlust bis 800° bestimmt. In der Tabelle 55 sind die experimentell gefundenen und die für die Formel $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechneten Analysenwerte zusammengestellt.

	% gef	% th
Al_2O_3	32,4	32,25
P_2O_5	45,1	44,94
$\text{H}_2\text{O}_{600^\circ}$	22,6	22,81

Tab. 55 Analysenwerte des $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von einer Probe, bei deren Darstellung KOH zur pH-Regulierung verwendet worden war, wurde der Kaliumgehalt analytisch untersucht. Sie enthielt weniger als 0,1 % Kalium. Die Dichte von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde pyknometrisch mit Wasser als Pyknometerflüssigkeit bestimmt. Sie betrug $2,52 \text{ g/cm}^3$.

8. Die kristallographischen Daten von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mit ausgesuchten Kristallen wurden orientierende Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angefertigt. Aus diesen konnten vorläufige Gitterkonstanten bestimmt werden. Anhand von 29 Reflexen einer Guinieraufnahme wurden diese vorläufigen Gitterkonstanten in mehreren Least Squares-Zyklen verfeinert. Tabelle 56 zeigt die kristallographischen Daten des $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\begin{array}{ll} a = 9,825(7) \text{ (\AA)} & V = 819,47 \text{ (\AA}^3\text{)} \\ b = 8,620(5) \text{ (\AA)} & \rho_{\text{r\ddot{o}}} = 2,578 \text{ (g/cm}^3\text{)} \\ c = 9,676(6) \text{ (\AA)} & Z = 8 \\ \text{orthorhombisch, Pbc}a \text{ (D}_{2h}^{15}\text{)} & \rho_{\text{exp}} = 2,52 \text{ (g/cm}^3\text{)} \\ \text{Auslöschbedingung} & \text{Ok}l \text{ nur für } k = 2n \\ & \text{h}0l \text{ nur für } l = 2n \\ & \text{hk}0 \text{ nur für } h = 2n \end{array}$$

Tab. 56 Kristallographische Daten von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die gefundenen kristallographischen Daten zeigen, daß die Verbindung mit dem Mineral Variscit identisch ist. Der Variscittyp tritt mit vielen Phosphaten und Arsenaten dreiwertiger Metalle auf (Tab.57). Erste röntgenographische Strukturuntersuchungen an diesem Typ wurden von Hiriyana und Sakurai (44) für das Eisenarsenat ausgeführt. Nach diesem Strukturvorschlag besetzen alle Atome die Punktlage 8(c)

in der Raumgruppe Pbca. Strukturbestimmungen der isotypen Verbindungen $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind von Mooney-Slater (45) durchgeführt worden.

	Trivialname	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Lit.
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Variscit	9,87	8,52	9,57	(48)
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Strengit	10,08	8,67	9,87	(48)
$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	10,36	8,84	10,19	(45)
$\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	10,39	8,87	10,31	(45)
$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mansfieldit	10,08	8,72	9,76	(49)
$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Skorodit	10,32	8,92	10,02	(44)
$\text{TlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	10,48	9,16	10,49	(45)
$\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	9,89	8,59	9,57	(52)

Tab. 57 Verbindungen vom Strukturtyp des Variscits

Formal kann die Verbindung $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dem Gips verglichen werden (46). Der Strukturtyp von Gips ist auch bei Hydrogenphosphaten z.B. beim $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt (47). Im Gegensatz zum Gipstyp, der monoklin kristallisiert, sind die Verbindungen der Variscit-Strengitreihe orthorhombisch (48,49,50,51).

Da es sich hier um eine isotype Verbindungsreihe handelt, erschien eine eingehende Strukturbestimmung überflüssig. Eine erste Struktur faktoren berechnung mit den von Hiriyana und Sakurai berichteten Parametern und isotropen Temperatur faktoren ($B_P = B_{\text{Al}} = 1$, $B_O = B_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5$) lieferte aber nur einen R-Wert von 0,30%. Es erschien daher zweckmäßig, eine genauere Strukturbestimmung durchzuführen.

9. Messung der Reflexintensitäten auf dem AED

Ein ausgesuchter Kristall von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der wegen der großen Zahl der äußeren Begrenzungsflächen annähernd kugelförmige Gestalt hatte (Durchmesser ca. 0,1 mm) und der röntgenographisch justiert war (Drehachse war die c-Achse), wurde auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen. Wegen der Symmetrie der orthorhombischen Raumgruppe Pbca brauchte nur ein Oktant im reziproken Raum vermessen zu werden, um alle unabhängigen Reflexe zu erfassen. Die Justierung auf dem Diffraktometer erfolgte wie bei den vorher beschriebenen Kristallstrukturbestimmungen, mit Hilfe des Programmsystems "ANGSET". Der Kristall war so orientiert, daß die reziproken Achsen a^* und b^* in der Phi-Ebene des Diffraktometers lagen. Die für die Messung der Reflexintensitäten erforderlichen Daten sind in Tabelle 58 zusammengestellt. Insgesamt wurden 2194 unabhängige Reflexe vermessen.

Theta max	35,1°
h max	16
k max	14
l max	14
Theta-Null	-0,010
Chi-Null	-0,110
Zahl der gem.Refl.	2194
Strahlg.	$\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$
JUP max	0,6
Zahl der Reflexe mit JUP < 0,6	1363

Tab. 58 Messtechnische Daten bei der Intensitätsmessung von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Drei Verfeinerungszyklen der Parameter, des Skalierungsfaktors und der isotropen Temperaturfaktoren brachten den R-Wert auf 0,11 %. Die Größe "shift/error" war nach diesen Zyklen für alle zur Verfeinerung freigegebenen Parameter kleiner als 0,08. Die Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope (Tab.60) und deren Verfeinerung in zwei Zyklen ergaben einen R-Wert von 0,09 %. In Tabelle 59 sind die Lageparameter des $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und zum Vergleich die von Hiriyana und Sakurai (44,45) für das $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und die von Mooney-Slater für $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichteten Parameter angeführt (50).

	x		y		z	
	diese Arbeit (44,50)	(45)	diese Arbeit (44,50)	(45)	diese Arbeit (44,50)	(45)
Al/Fe/In	0,3662(2)	0,375	0,3690	0,1550(3)	0,150	0,1538
P/As	0,3519(2)	0,350	0,352	0,0315(2)	0,033	0,037
0(1)	0,2159(5)	0,21	0,213	-0,0123(6)	0,00	-0,024
0(2)	0,3492(5)	0,33	0,348	0,0211(6)	0,02	-0,008
0(3)	0,3894(5)	0,40	0,404	0,2001(6)	0,21	0,200
0(4)	0,0394(6)	0,04	0,057	0,0818(6)	0,08	0,081
H ₂ O(1)	0,1937(5)	0,18	0,184	0,2368(6)	0,25	0,245
H ₂ O(2)	0,4426(6)	0,45	0,436	0,1737(7)	0,17	0,156
						0,5541(6)
						0,57
						0,550

Tab. 59 Vergleich der Parameter von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit den in der Literatur (44,50,45) berichteten Parametern des $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$B_{11} \cdot 10^4$	$B_{22} \cdot 10^4$	$B_{33} \cdot 10^4$	$B_{12} \cdot 10^4$	$B_{13} \cdot 10^4$	$B_{23} \cdot 10^4$
Al	31(2)	40(2)	28(2)	-1(2)	1(1)	0(2)
P	29(1)	38(2)	22(2)	1(1)	0(1)	0(1)
0(1)	35(5)	49(6)	35(5)	2(4)	-1(4)	-4(4)
0(2)	50(5)	40(6)	21(5)	0(4)	-1(4)	-4(4)
0(3)	48(5)	49(6)	32(5)	0(4)	-5(4)	3(4)
0(4)	31(4)	59(6)	38(5)	-1(4)	0(4)	5(5)
H ₂ O(1)	34(4)	52(6)	44(5)	5(5)	-1(4)	4(5)
H ₂ O(2)	49(5)	57(6)	35(5)	8(5)	4(4)	-8(5)

Tab. 60 Anisotrope Temperaturfaktoren von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10. Diskussion der Struktur von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das Kristallgitter des $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus einem komplizierten dreidimensionalen Netzwerk von $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern. Die beiden Baugruppen sind über gemeinsame Ecken so miteinander verknüpft, daß jedes Aluminiumatom von vier Sauerstoffatomen umgeben ist, die zu verschiedenen PO_4 -Tetraedern gehören. Jedes Sauerstoffatom (außer denen der Wassermoleküle) gehört einem PO_4 -Tetraeder und einem $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder an. Die beiden Wassermoleküle in jedem Oktaeder stehen in cis-Position, sind also benachbart. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel in den beiden unterschiedlichen Baugruppen sind in den Tabellen 61 bis 66 aufgeführt.

	$\overset{\text{O}}{\text{(Å)}}$		(Grad)
P - O(1)	1,515(5)	O(1) - P - O(2)	111,8(3)
P - O(2)	1,538(5)	O(1) - P - O(3)	110,6(3)
P - O(3)	1,543(5)	O(1) - P - O(4)	107,7(3)
P - O(4)	1,553(5)	O(2) - P - O(3)	107,1(3)
Mittelwert	1,537	O(2) - P - O(4)	109,8(3)
Tab.61 Phosphor-Sauerstoff- abstände im Phosphat- tetraeder		O(3) - P - O(4)	110,0(3)
		Mittelwert	109,5
		Tab.62 Bindungswinkel im Phosphattetraeder	

	$\overset{\text{O}}{\text{(Å)}}$		(Grad)
O(1) - O(2)	2,528(5)	Al - O(1)	1,885(5)
O(1) - O(3)	2,514(5)	Al - O(2)	1,914(5)
O(1) - O(4)	2,477(5)	Al - O(3)	1,907(5)
O(2) - O(3)	2,478(5)	Al - O(4)	1,852(5)
O(2) - O(4)	2,528(5)	Al - $\text{H}_2\text{O}(1)$	1,907(5)
O(3) - O(4)	2,536(5)	Al - $\text{H}_2\text{O}(2)$	1,990(5)
Mittelwert	2,510	Mittelwert	1,900

Tab.63 Abstände benach- barter Sauerstoff- atome im Phosphat- tetraeder		Tab.64 Aluminium-Sauerstoff- abstände im $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder	
--	--	---	--

Die Phosphattetraeder sind relativ regelmäßig. Die P-O-Abstände liegen zwischen 1,515 und 1,553 Å und betragen im Mittel 1,537 Å. Die P-O-P-Winkel liegen zwischen 111,8 und 107,1° mit dem Mittelwert 109,5°. Diese Werte sind vergleichbar mit den Dimensionen der Phosphattetraeder im $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die P-O-Abstände liegen hier zwischen 1,54 und 1,56 Å (Mittelwert 1,55 Å).

	[Grad]
O(1) - Al - O(2)	93,65
O(1) - Al - O(3)	90,71
O(1) - Al - O(4)	92,82
O(1) - Al - H ₂ O(1)	91,70
O(1) - Al - H ₂ O(2)	172,91
O(2) - Al - O(3)	175,64
O(2) - Al - O(4)	91,64
O(2) - Al - H ₂ O(1)	86,09
O(2) - Al - H ₂ O(2)	92,32
O(3) - Al - O(4)	88,16
O(3) - Al - H ₂ O(1)	93,78
O(3) - Al - H ₂ O(2)	83,34
O(4) - Al - H ₂ O(1)	175,05
O(4) - Al - H ₂ O(2)	90,82
H ₂ O(1)-Al - H ₂ O(2)	84,89

Tab. 65 Bindungswinkel im $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4$ -Oktaeder

	^o (Å)
O(1) - O(2)	2,771
O(1) - O(3)	2,698
O(1) - O(4)	2,707
O(1) - H ₂ O(1)	2,721
O(2) - O(4)	2,701
O(2) - H ₂ O(1)	2,608
O(2) - H ₂ O(2)	2,816
O(3) - O(4)	2,615
O(3) - H ₂ O(1)	2,784
O(3) - H ₂ O(2)	2,591
O(4) - H ₂ O(2)	2,737
H ₂ O(1)-H ₂ O(2)	2,630

Tab. 66 Abstände benachbarter Sauerstoffatome
im AlO₄(H₂O)₂-Oktaeder

Die erste Koordinationssphäre um das Aluminium, ein Oktaeder aus vier Sauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen ist stärker verzerrt (Tab.64,65). Die Abstände der vier Sauerstoffatome zum Aluminium betragen 1,852 bis 1,914 Å. Der Mittelwert dieser vier Bindungsabstände ist 1,900 Å. Die beiden Wassermoleküle haben deutlich unterschiedliche Abstände zum Aluminiumatom. Der des H₂O(1) beträgt 1,990 Å, der von H₂O(2) 1,907 Å. Die Bindungslänge von H₂O(2) zum Aluminiumatom stimmt recht gut mit dem mittleren Bindungsabstand der Sauerstoffatome zum Aluminium überein. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden am Aluminium liegen zwischen 83,34 und 93,78°.

Hier ist kein direkter Vergleich mit den anderen bisher untersuchten Verbindungen dieses Strukturtyps möglich. Es fällt aber auf, daß im isotypen InPO₄·2H₂O auch zwei sehr unterschiedliche In - OH₂ - Abstände auftreten (2,28 und 2,12 Å). Die Winkelverzerrung in den Oktaedern AlO₄(H₂O)₂ und InO₄(H₂O)₂ ist direkt vergleichbar.

11. Die Lagen der Wasserstoffbrückenbindungen in



Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die Wasserstoffatome der Wassermoleküle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Da die röntgenographischen Aussagemöglichkeiten über die Lagen der Wasserstoffatome recht beschränkt sind, werden die Lagen der H-Brückenbindungen über Abstandsbetrachtungen von Sauerstoffatomen diskutiert. Das Wassermolekül $\text{H}_2\text{O}(1)$ hat zu den beiden Sauerstoffatomen $\text{O}(4)$ und $\text{O}(2)$ einen Abstand von 2,662 bzw. 2,680 Å (Tab.67).

Abstand	(Å)	Winkel	(Grad)
$\text{H}_2\text{O}(1) - \text{O}(4)$	2,662	$\text{O}(4) - \text{H}_2\text{O}(1) - \text{O}(2)$	127,8
$\text{H}_2\text{O}(1) - \text{O}(2)$	2,680	$\text{O}(3) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{H}_2\text{O}(1)$	66,8
$\text{H}_2\text{O}(2) - \text{O}(3)$	2,605		
$\text{H}_2\text{O}(2) - \text{H}_2\text{O}(1)$	3,012		

Tab. 67 Nächste Sauerstoffnachbarn der beiden Wassermoleküle und die dazugehörigen Winkel

Diese Werte liegen in dem Bereich, der für die Abstände zweier Sauerstoffatome, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, zu erwarten ist. Der Winkel $\text{O}(4) - \text{H}_2\text{O}(1) - \text{O}(2)$ beträgt 127,8°. Die beiden nächsten Sauerstoffnachbarn des Wassermoleküls $\text{H}_2\text{O}(2)$ sind $\text{O}(3)$ mit einem Abstand von 2,605 Å und $\text{H}_2\text{O}(1)$ (eines anderen $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeders) mit 3,012 Å. Ein O-H...O-Bindungs-Abstand von 3,012 Å liegt an der Grenze der für diesen Bindungstyp bekannten Werte. Zudem weicht der Winkel, den diese drei Sauerstoffatome einschließen, mit 66,8° beträchtlich von der für Sauerstoff erwarteten tetraedrischen Anordnung ab. Man muß daher annehmen, daß das Molekül $\text{H}_2\text{O}(2)$ nur eine Wasserstoffbrücke ausbildet, nämlich die zum $\text{O}(3)$.

Die unterschiedliche Umgebung der beiden Wassermoleküle wird bestätigt durch die infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Paque-Iedent et al. (55,54) an $\text{Me}^{3+}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}$ und Ga). Die IR-Spektren dieser Verbindungen sollten die scharfe Deformationsbande γ_2 bei 1500 bis 1600 cm^{-1} des H_2O -Moleküls zeigen. Die Spektren von $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigen dagegen in diesem Bereich nur eine sehr diffuse Bande bei 1550 cm^{-1} und im kurzwelligen Bereich eine scharfe Bande bei 3500 bis 3600 cm^{-1} neben einer diffusen bei 3000 cm^{-1} (Abb.16 und 17). Die Autoren interpretieren die diffuse Bande bei 1550 cm^{-1} als Deformationsschwingung γ_4 eines H_3O^+ -Ions. Die scharfe Bande im kurzwelligen Bereich bei 3500 bis 3600 cm^{-1} wird der Valenzschwingung eines OH^- -Ions zugeschrieben, die diffuse bei 3000 cm^{-1} der Valenzschwingung von H_3O^+ . Deuterteerte Präparate zeigten die erwarteten zu niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Bandenlagen mit einem $\gamma_{\text{OH}}/\gamma_{\text{OD}}$ -Verhältnis von 1,325 bis 1,362.

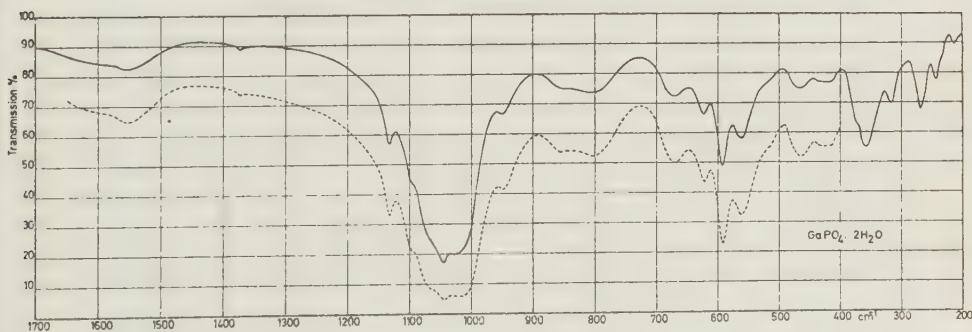


Abb. 16 IR-Spektrum (200-1700 cm^{-1}) von $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (54)

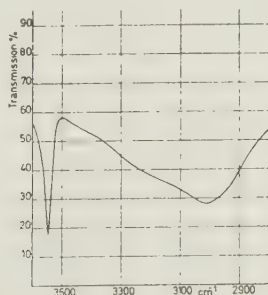


Abb. 17 IR-Spektrum von $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2800 - 3600 cm^{-1}) (54)

Abbildung 18 zeigt das IR-Spektrum von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Im kurzwelligen Bereich sind drei Banden zu beobachten, eine sehr scharfe bei 3580 cm^{-1} und zwei recht diffuse bei 3370 und 3100 cm^{-1} . Eine weitere diffuse Bande tritt bei 1640 cm^{-1} auf.

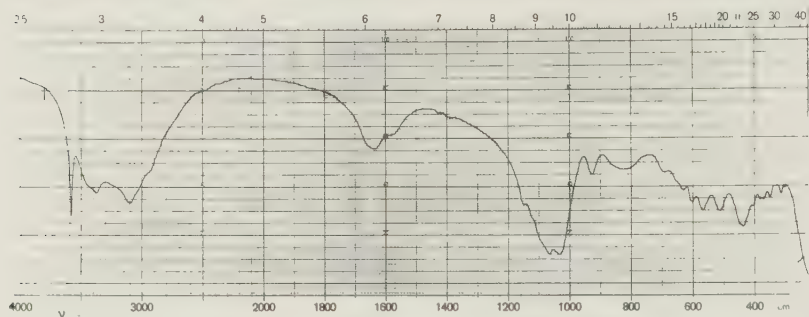


Abb. 18 IR-Spektrum von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Da das IR-Spektrum von $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem des $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr weitgehend übereinstimmt, kann die Deutung von Paque-Ledent et al. übertragen werden. Demnach könnte es sich bei $\text{H}_2\text{O}(2)$ um ein H_3O^+ -Ion und bei $\text{H}_2\text{O}(1)$ um ein OH^- -Ion handeln. Röntgenographisch läßt sich aber nur sagen, daß am $\text{H}_2\text{O}(2)$ der $\text{O}(3)-\text{H}_2\text{O}(2)-\text{H}_2\text{O}(1)$ - Bindungswinkel nicht mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen übereinstimmt (siehe Tab.67). Genauere Aussagen über die Positionen der Wasserstoffatome an den beiden fraglichen Teilchen könnten Untersuchungen mit polarisierter Infrarotstrahlung oder die Neutronenbeugung liefern. Allgemein chemische Betrachtungen lassen Bedenken gegen die Bildung eines tertiären Phosphats im sauren pH-Bereich aufkommen und stützen die Deutung von Paque-Ledent.

IV. Ternäre Arsenate mit Schichtstruktur

Einleitung

In den bisherigen Überlegungen war die Frage nach der Analogie mit Silicaten besonders betont. Quellungsfähige Schichtstrukturen mit Phosphat und Arsenatanionen sind aber auch von den Uranglimmern her bekannt. Bei diesen Verbindungen sind die XO_4 -Tetraeder über UO_2 -Kationen zu starren anionischen Schichten vernetzt (58,59). Die zum Ladungsausgleich erforderlichen Kationen sind zwischen den Schichten $(\text{UO}_2\text{XO}_4)^-$ angeordnet, solvationsfähig und in der Solvatschicht beweglich.

Man könnte sich vorstellen, daß anstelle des Uranylions zur Vernetzung andere kleine Kationen eingesetzt werden können. Hinweise darauf haben unter anderem Beobachtungen mit Beryllphosphaten und Beryllarsenaten gegeben. Bei den eigenen Versuchen zu dieser Fragestellung wurde eine Vernetzung über die dreiwertigen Kationen Al, Fe, Cr und Ga versucht. Damit war gleichzeitig der Grundtyp einer oxidischen 3-5-Phase, wie bei den Verbindungen der vorhergehenden Kapitel gewahrt.

Materialien und Methoden

1. Die Darstellung der ternären Arsenate

Zur Synthese derartiger Alkali- Me^{3+} -Arsenate wurden 0,1 m wässrige Lösungen von Arsensäure und 0,1 m $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ -Lösungen verwendet. Diese sauren Lösungen wurden im Verhältnis $\text{Me}^{3+}:\text{As}^{5+}$ wie 1:2 zusammengegeben. Das entsprechende Me^+ -Hydroxid wurde langsam unter Rühren aus einer Bürette zugetropft. Bei pH-Werten ab 2,5 entstanden voluminöse, anfangs amorphe Fällungen, die je nach dem eingesetzten dreiwertigen Kation unterschiedlich gefärbt waren. (Aluminium- und Galliumverbindungen farblos, Eisenverbindungen gelbbraun und Chromverbindungen hellgrün). Durch wochenlanges Altern bei Temperaturen zwi-

schen 60 und 80° lassen sich diese anfangs amorphen Niederschläge in definierte kristalline Verbindungen überführen.

Bei allen Synthesen fielen grundsätzlich polykristalline Präparate an. Zur Züchtung von röntgenographisch brauchbaren Einkristallen wurden umfangreiche Untersuchungen angestellt. Weder die Hydrothermalsynthesen in zugeschmolzenen Quarzampullen bei unterschiedlichen Temperaturen, noch die Geldiffusionsmethode mit Natriumsilicatgel lieferten Einkristalle.

2. Die Analysen der ternären Arsenate

Für die chemische Analyse wurden jeweils 1 bis 2 g im Exsiccator über P_4O_{10} im Wasserstrahlvakuum gewichtskonstant getrocknet und eingewogen. Dann wurde in halbkonzentrierter HCl gelöst. Aus diesen Stammlösungen wurden die Alkalimetalle flammenphotometrisch, der Stickstoff nach Kjeldahl, Aluminium, Eisen bzw. Gallium komplexometrisch mit EDTA und Chrom sowohl flammenphotometrisch als auch jodometrisch nach Oxidation zu Cr^{6+} bestimmt. Der Arsengehalt wurde nach Reduktion mit Hydrazin und Destillation des $AsCl_3$ bromatometrisch ermittelt. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden Substanzproben auf der Thermowaage erhitzt.

3. Röntgenuntersuchungen der ternären Arsenate

Wegen der geringen Kristallgröße mußten sich die Röntgenuntersuchungen auf die gängigen Methoden für polykristalline Substanzen beschränken. Routinemäßig wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen in Kammern mit einem Radius von 57,3 mm mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung angefertigt. Bei den eisen- und chromhaltigen Präparaten wurde wegen der starken Eigenanregung dieser Elemente auf $Co_{K\alpha}$ -Strahlung ausgewichen. Um für die Indizierungsversuche möglichst genaue Linienlagen zu erhalten, wurden zusätzlich Guinieraufnahmen (nach H. Jagodzinski) angefertigt (7). Als Eichsubstanzen wurden hierzu die Elemente Al, Au und Ge verwendet. Die Filme wurden mit einem Komparator mit 1/10 mm-Teilung ausgemessen. Zur

Indizierung der Pulverdiagramme wurde ein von D.Mc.Lachlan und S.Chen (60) vorgeschlagenes graphisches Verfahren benutzt. Dabei werden die repetitiven Eigenschaften der $\tilde{G}^*$ -Werte ($\tilde{G}^* = 1/d$) zur Ermittlung der (hoo)-, (0k0)- und (00l)-Reflexe und die additiven Eigenschaften der $(\tilde{G}^*)^2$ -Werte zur Ermittlung der gemischtindizierten Reflexe und des monoklinen Winkels verwendet.

Die so ermittelten kristallographischen Achsen wurden mit dem von E.Ecker und N.Hoffmann (8) entwickelten Least-Squares-Programm verfeinert.

4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen, Dichten und thermischer Abbau

Zur Untersuchung der Homogenität, des Habitus und der Teilchengröße wurden die ternären Arsenate elektronenmikroskopisch untersucht. Dazu wurden die Proben in n/100 NH_3 -Lösung mit Ultraschall aufgeschlämmt. Die Präparation auf dem Objekträger erfolgte auf Folien aus "Formvar" (Polyvinylformal).

Die Dichten wurden pyknometrisch mit Wasser als Pyknometerflüssigkeit bestimmt. Dazu wurde ein Pyknometer von 1 ml Volumen verwendet

Der thermische Abbau der ternären Arsenate wurde mit drei verschiedenen Methoden verfolgt. Einmal wurden Substanzproben im offenen Platintiegel auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde geprüft, ob sich Veränderungen in der Struktur wie Abbau, Änderung des Schichtabstandes oder Übergang in eine neue Phase zeigten. Bei diesen Versuchen wurden die Proben im Durchschnitt drei Stunden bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Durch nochmaliges zweistündiges Erhitzen wurde auf Gewichtskonstanz geprüft. Unter diesen Versuchsbedingungen konnten die Proben praktisch verwittern. Trotz der begrenzten Versuchsdauer sollten diese Versuche zuverlässige Informationen über die Stabilität liefern.

Weitere Abbauprobversuche wurden auf einer Thermowaage im Vakuum durchgeföhrt. Bei Einwaagen von ca. 50 mg pro Abbauprobversuch konnten der Gewichtsverlust und die Temperatur automatisch registriert werden. Das Vakuum während des Abbaus war besser als 10^{-3} Torr. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 100°C pro Stunde.

Einige Proben wurden schließlich in einer heizbaren Debye-Scherrer-Kamera der Firma Riguta Denk Co. Ltd. Japan untersucht. Hierzu wurde die Substanz in ein Quarzmarkröhrrhen eingebracht. Durch eine Heizspirale konnte das Markröhrrhen auf Temperaturen bis 1000°C erwärmt werden. Auf einem Film wurden die Pulverdiagramme der Probe bei den unterschiedlichen Temperaturen nebeneinander festgehalten. In unserem Fall wurden die Röntgendiagramme bei 20, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 und 800°C auf einem Film registriert.

5. Ionenaustausch- und Quellungsversuche mit ternären Arsenaten

Bei Untersuchungen an Schichtsilicaten hat sich gezeigt, daß langkettige n-Alkylammoniumionen (mit einer Alkylkette von 10 bis 18 C-Atomen) besonders gut zum Ionenaustausch geeignet sind. Die Reaktion wird durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen von der NH_3 -Endgruppe zu den Sauerstoffatomen der Anionenschicht begünstigt. Zusätzlich liefert die quasikristalline Anordnung der Alkylammoniumionen einen beträchtlichen Van-der Waalschen Wechselwirkungsanteil. Der Ionenaustausch ist durch die große, durch die Alkylammoniumionen bewirkte Schichtaufweitung röntgenographisch sehr gut nachweisbar. Für die Arsenate könnten ähnliche Gesichtspunkte bestimmend sein. Daher wurden zum Ionenaustausch jeweils ca. 1 g des Arsenates eingesetzt und mit 10 ml 0,1n Lösungen der geradzahligen n-Alkylammoniumchloride versetzt. Die Umsetzungen wurden in zugeschmolzenen Glasampullen bei Temperaturen um 65°

ausgeführt. Nach einigen Tagen Reaktionszeit wurde abgesaugt, das Präparat zunächst mit heißem Wasser, dann mit Wasser-Äthanol-Mischungen und schließlich mit reinem Alkohol chloridfrei gewaschen, luftgetrocknet und röntgenographisch untersucht.

Setzt man Schichtverbindungen, deren Zwischenschichtkationen durch Alkylammoniumionen ausgetauscht wurden, mit n-Alkanolen gleicher oder ähnlicher Kettenlänge um, so beobachtet man häufig eine zusätzliche Vergrößerung des Schichtabstandes, die auf der Bildung von Solvatkomplexen beruht. Zur Reaktion mit den Alkanolen wurden die Alkylammonium-Derivate mit den entsprechenden Alkanolen verrieben. Lagen die Schmelzpunkte der Alkanole über Zimmertemperatur, so wurden die Präparate längere Zeit bei 65°C gehalten. Die Röntgenaufnahmen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt.

Ergebnisse

Die synthetisierten und näher untersuchten ternären Arsenate lassen sich nach ihrer Stöchiometrie und ihren Röntgenogrammen in vier Gruppen gliedern:

1. Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung

$\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2$. Dazu gehören die Verbindungen $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$, $\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$, $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$ und $\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$.

2. Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung

$\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dazu gehören $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Verbindungen $(\text{H}, \text{Me}^+)_3\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In diese Gruppe gehören $\text{HK}_2\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}, \text{K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Die Verbindung $\text{KAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1. Die ternären Arsenate des Typs $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2$

a) Kristallhabitus und Teilchengröße

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (Abb.19) zeigen recht einheitliche Präparate. Die Kristalle haben einen plättchenförmigen Habitus. Ihr Durchmesser liegt zwischen $0,01$ und $0,1\mu$. Die Dicke beträgt nur einen geringen Bruchteil (ca. $1/100$) der beiden übrigen Dimensionen.

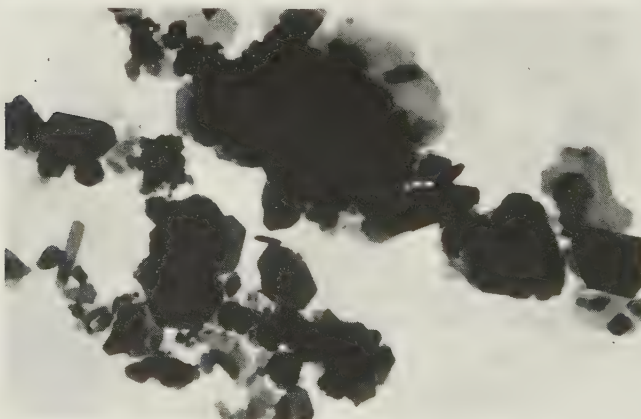


Abb. 19 Elektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$. El.-opt.Vergr.: 10 000, Strahlsp.: 80 kV

Die Kristalle von $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (Abb.20) gleichen denen der Rubidiumverbindung, sind jedoch weniger gut ausgebildet. Das entspricht auch den röntgenographischen Befunden. Die Guinieraufnahmen der Rubidiumverbindungen sind linienreicher und die einzelnen Interferenzen sind deutlich schärfer als die der Cäsiumverbindung.

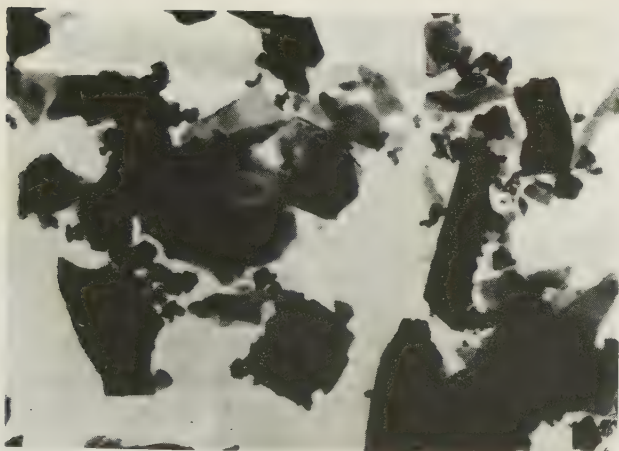


Abb. 20 Elektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$. El.-opt.Vergr.: 10 000, Strahlsp.: 80 kV

b) Analysenergebnisse

Die Auswertung der chemischen Analysen ist wegen der erstaunlichen Schwankungsbreite der Molzahlen der einzelnen Elemente problematisch. Man könnte diese Schwankungsbreite darauf zurückführen, daß Gemenge verschiedener Phasen vorliegen. Die elektronenmikroskopischen und die Röntgenuntersuchungen sprechen aber dagegen, so daß der Anteil an Fremdphasen mit großer Wahrscheinlichkeit unter 5 % liegen muß. Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung müssen daher auf eine erhebliche Phasenbreite der Verbindungen zurückgeführt werden. In Tabelle 68 sind die Analysenergebnisse für die Kaliumverbindung angegeben. Aus den Molverhältnissen läßt sich die Formel $\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$ mit befriedigender Genauigkeit ableiten. Die Kalium-, Aluminium- und Wassergehalte stimmen sehr gut auf diese Formel. Die Arsengehalte liegen etwas zu hoch.

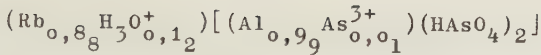
$KAl(HAsO_4)_2$	% gef.	% ber.	Molverh.
K_2O	13,4	13,62	0,978
Al_2O_3	14,8	14,74	1,00
As_2O_5	64,8	66,44	1,938
H_2O (320°)	5,8	5,21	

Tab. 68 Gefundene und berechnete Analysenwerte von $KAl(HAsO_4)_2$

Zum Ladungsausgleich wurden Hydrogenarsenatanionen eingesetzt. Von den Bildungsbedingungen dieser Verbindungen her ist dies gerechtfertigt, denn Fällung und Alterung erfolgten bei pH-Werten um 3. Schwieriger ist es jedoch zu entscheiden, ob Orthoarsenat- oder Meta- bzw. Polyarsenatanionen einzusetzen sind. Damit ergeben sich weitere Schwierigkeiten für die Auswertung der Analysen.

Bei den anderen Verbindungen dieser Reihe stimmen die Analysen nicht so gut auf eine ternäre Verbindung. Da es sich aber zweifellos um eine isotype Reihe handelt, müssen auch die Formeltypen gleich sein. Die Auswertung der Analysen erfolgte daher unter der Annahme, daß das Verhältnis von einwertigen zu dreiwertigen Kationen wie 1:1 ist, und daß auf jedes dreiwertige Kation zwei Hydrogenarsenatanionen treffen. Bei den einwertigen Kationen wurde eine gegenseitige Vertretbarkeit des Alkaliions durch H_3O^+ , bei den dreiwertigen eine Vertretbarkeit von Al^{3+} durch As^{3+} zugelassen. Es wurden auch Formeln diskutiert, in denen anstelle von As^{3+} fünfwertiges Arsen auf Al^{3+} -Plätzen sitzen kann. Dann sollten sich die Gehalte an einwertigen Kationen um äquivalente Beträge erniedrigen.

Die ermittelten Formeln und eine Gegenüberstellung von beobachteten und berechneten Analysenwerten sind in Tabelle 69 angegeben.



	%gef.	%ber.
Rb_2O	21,9	21,41
Al_2O_3	13,49	13,05
As_2O_5	62,1	60,10
$\text{H}_2\text{O}(440^\circ, \text{HV})$	5,9	5,51



	%gef.	%ber.
Cs_2O	28,2	26,66
Al_2O_3	12,48	11,83
As_2O_5	58,6	55,52
$\text{H}_2\text{O}(350^\circ \text{HV})$	5,8	6,10



	%gef.	%ber.
Cs_2O	28,9	28,04
Fe_2O_3	17,47	16,93
As_2O_5	52,3	50,69
$\text{H}_2\text{O}(350^\circ)$	3,7	4,43

Tab. 69 Gefundene und berechnete Analysenwerte der Rubidium- und Cäsiumaluminium- und der Cäsium-eisenverbindung des ersten Typs von ternären Arsenaten

Auch bei dieser Deutung der analytischen Ergebnisse ist die Übereinstimmung nicht voll befriedigend. Dies hängt im wesentlichen damit zusammen, daß die Summe der Analysenergebnisse in einigen Fällen deutlich mehr als 100 % ergibt. Hier müßte man wohl eine größere Menge von Arsen in der Oxidationsstufe +3 annehmen. Dagegen spricht aber, daß unter den Darstellungsbedingungen As^{5+} weitgehend stabil sein sollte. Ohne eine

vollständige Strukturbestimmung ist auch unbekannt, wie weit im Gitter Leerstellen vorliegen können. Der Einfachheit halber sind im folgenden Text die vereinfachten idealisierten Formeln angegeben. Die experimentellen Daten sprechen für typische nichtstöchiometrische Phasen. Bei diesen ist eine Aufklärung nur möglich, wenn Einkristalle untersucht werden können. Ziel zukünftiger Arbeiten wird sein, solche Kristalle zu züchten. Vielleicht helfen hier hydrothermale Synthesen weiter.

d) Gitterdimensionen

Wie bereits erwähnt, kann aus der weitgehenden Übereinstimmung der Linienlagen und Linienintensitäten auf einen analogen kristallchemischen Aufbau der vier Verbindungen geschlossen werden. Die Pulverdiagramme (Abb.21) ließen sich monoklin indizieren.

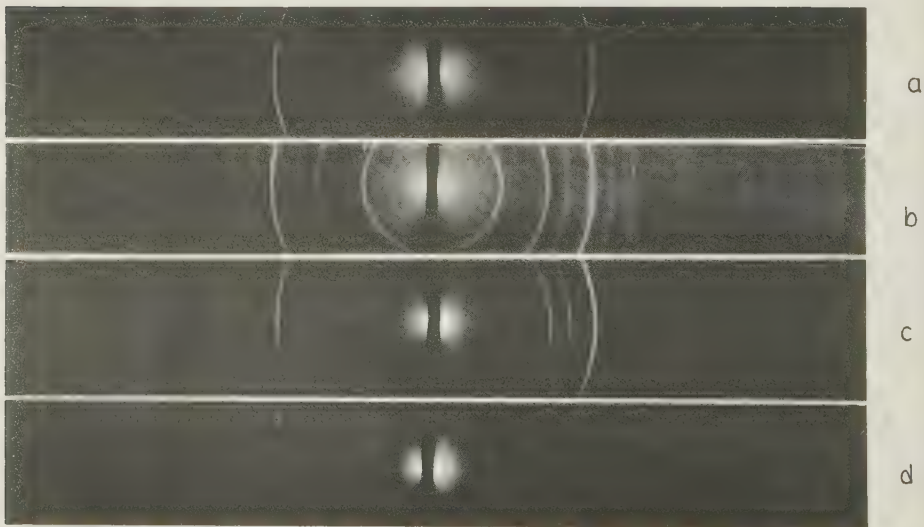


Abb. 21 Debye-Scherrer-Diagramme von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (a), $\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (b), $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (c) und $\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$ (d) Strahlung: $\text{Cu}_{K\alpha}$, bei $\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$ $\text{Co}_{K\alpha}$

Da der monokline Winkel β nur geringfügig von 90° abweicht, lassen sich bis zu mittleren Werten von Θ ($\sim 15^\circ$) die Reflexe auch orthorhombisch indizieren. Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen d-Werten wird aber deutlich geringer, wenn der Winkel β zur Verfeinerung freigegeben wird. Die größere Fehlerbreite bei der Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab.70) von $\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$ und $\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$ rührt von der Aufnahmetechnik her. Bei diesen Verbindungen wurden nicht geeichte Debye-Scherrer-Aufnahmen ausgewertet.

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β (Grad)
$\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,674(8)	6,958(4)	8,834(5)	90,33(5)
$\text{KAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,68(3)	6,96(2)	8,74(2)	90,6(1)
$\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$	12,964(8)	7,058(4)	8,923(4)	90,33(5)
$\text{CsFe}(\text{HAsO}_4)_2$	12,97(2)	7,17(2)	9,08(2)	90,3(1)

Tab.70 Gitterkonstanten der ternären Arsenate des ersten Typs

In den Tabellen 71 - 74 sind die indizierten Pulverdiagramme zusammengestellt. In der ersten Spalte sind jeweils die beobachteten d-Werte, in der zweiten die dazugehörenden Indizes h, k, l und in der dritten Spalte zum Vergleich die aufgrund der Indizierung errechneten d-Werte aufgeführt. Das verwendete Indizierungsprogramm lieferte die d-Werte mit einer Genauigkeit von fünf Dezimalstellen. Die Ablesegenauigkeit bei den Guinieraufnahmen (besser als 0,1 mm) läßt die Angabe von drei Dezimalstellen sinnvoll erscheinen.

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)	D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
8,882	+0	+0	+1	8,831	6,440	+2	+0	+0	6,341
6,983	+0	+1	+0	6,959	5,556	+0	+1	+1	5,442
6,347	+2	+0	+0	6,342	4,647	+2	+1	+0	4,686
4,410	+0	+0	+2	4,415	4,201	+3	+0	+0	4,227
4,261	+3	+0	+0	4,228	3,708	+0	+1	+2	3,700
4,170	+1	+0	+2	4,163	3,562	+1	+1	+2	3,560
3,576	+1	+1	+2	3,573	3,110	-1	+2	+1	3,128
3,481	+0	+2	+0	3,479	2,903	+0	+0	+3	2,914
3,345	-3	+1	+1	3,349	2,780	-3	+1	+2	2,773
3,171	+4	+0	+0	3,171	2,640	-2	+0	+3	2,638
3,026	+3	+0	+2	3,046	2,564	-3	+2	+1	2,563
2,981	+4	+0	+1	2,979	2,389	-3	+0	+3	2,388
2,939	+0	+0	+3	2,944	2,324	+0	+3	+0	2,318
2,714	+0	+1	+3	2,711	2,235	+0	+2	+3	2,233
2,672	-1	+2	+2	2,673	2,146	-1	+0	+4	2,150
2,520	-2	+2	+2	2,513	2,032	+3	+3	+0	2,033
2,436	+5	+0	+1	2,435	1,947	-2	+3	+2	1,946
2,423	-3	+0	+3	2,422	1,914	+6	+0	+2	1,910
2,406	+3	+0	+3	2,410	1,857	+5	+2	+2	1,861
2,321	+0	+3	+0	2,321	1,826	-4	+3	+1	1,828
2,279	+3	+1	+3	2,277	1,781	+2	+2	+4	1,780
2,209	-1	+3	+1	2,210					
2,202	-5	+0	+2	2,204					
2,113	+6	+0	+0	2,114					
2,103	-5	+1	+2	2,101					
2,083	+2	+0	+4	2,082					
2,029	-1	+3	+2	2,028					
1,997	-5	+2	+1	1,998					
1,979	+3	+3	+1	1,981					
1,948	+2	+3	+2	1,952					
1,916	+5	+0	+3	1,917					
1,898	+6	+0	+2	1,903					
1,883	+3	+1	+4	1,880					
1,873	+4	+3	+0	1,872					
1,860	-5	+2	+2	1,862					
1,803	+1	+3	+3	1,803					
1,788	+2	+2	+4	1,786					
1,768	+6	+2	+1	1,768					
1,740	+0	+4	+0	1,740					
1,710	+5	+3	+0	1,712					
1,707	+0	+4	+1	1,707					
1,671	+3	+3	+3	1,671					
1,651	+2	+1	+5	1,651					
1,622	-5	+1	+4	1,623					
1,605	+1	+4	+2	1,605					
1,594	+5	+3	+2	1,594					

Tab.72 Indizierung des Pulver-
diagramms von
 $KAl(HAsO_4)_2$

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7,191	+0	+1	+0	7,172
4,279	+1	+0	+2	4,275
3,681	-1	+1	+2	3,682
3,575	+0	+2	+0	3,586
3,464	+1	+2	+0	3,457
3,124	+3	+0	+2	3,121
2,785	+0	+1	+3	2,787
2,592	+5	+0	+0	2,594
2,173	+2	+2	+3	2,175
2,138	+2	+0	+4	2,138
1,677	-3	+0	+5	1,677
1,616	-2	+4	+2	1,616

Tab.73 Indizierung des Pulver-
diagramms von
 $CsFe(HAsO_4)_2$

Tab.71 Indizierung des Pulver-
diagramms von
 $RbAl(HAsO_4)_2$

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7,089	+0	+1	+0	7,058
4,339	+3	+0	+0	4,321
4,233	+1	+0	+2	4,226
3,621	+1	+1	+2	3,626
3,524	+0	+2	+0	3,529
3,058	+4	+0	+1	3,052
2,743	+0	+1	+3	2,741
2,698	+2	+0	+3	2,697
2,546	-2	+2	+2	2,549
2,446	+3	+0	+3	2,444
2,430	+5	+1	+0	2,434
2,128	+0	+1	+4	2,127
2,103	-6	+0	+1	2,103
2,016	-6	+1	+1	2,015
1,959	-5	+0	+3	1,960
1,898	-5	+2	+2	1,896
1,782	-4	+1	+4	1,783
1,756	+7	+1	+1	1,754
1,724	-2	+0	+5	1,723
1,682	+5	+0	+4	1,686
1,669	+2	+1	+5	1,669
1,659	+7	+1	+2	1,659
1,635	+3	+4	+0	1,634
1,621	+5	+3	+2	1,621
1,589	+2	+4	+2	1,590
1,564	+6	+2	+3	1,563
1,524	+4	+1	+5	1,523
1,495	-3	+2	+5	1,497
1,453	-8	+2	+1	1,454

Tab. 74 Indizierung des Pulverdiagramms von $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$

Die Standardabweichung des mittleren relativen Fehlers von Q ($Q = 4 \sin^2 \theta / \lambda^2$), die ein Maß für die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung darstellt, ist in Tabelle 75 aufgeführt.

Standardabweichg. des mittl.rel.Fehlers in Q	
RbAl(HAsO ₄) ₂	0,0001
KAl(HAsO ₄) ₂	0,001
CsAl(HAsO ₄) ₂	0,0001
CsFe(HAsO ₄) ₂	0,0009

Tab.75 Standardabweichungen des mittleren relativen Fehlers in Q bei der Indizierung der Pulverdiagramme von RbAl(HAsO₄)₂, KAl(HAsO₄)₂, CsAl(HAsO₄)₂ und CsFe(HAsO₄)₂

In den elektronenmikroskopischen Bildern erscheinen die Kristalle als hexagonale oder pseudohexagonale Blättchen. Es war daher zu erwarten, daß die beiden in der Blättchenebene liegenden Achsen sich annähernd wie 1: $\sqrt{3}$ verhalten. Diese Bedingung ist auch tatsächlich erfüllt. Für das Rubidiumaluminiumarsenat z.B. ergibt sich $a=b \cdot 1,052 \cdot \sqrt{3}$. Die Abweichungen liegen also bei 5 bis 6 %.

Aus dem Volumen der Elementarzelle und dem Formelgewicht der Verbindung ergibt sich nach $Z = \rho_{\text{exp.}} \cdot N_L \cdot V / 10 \cdot \text{FG}$ die Zahl der Formeleinheiten (Z) in der Elementarzelle zu 4. Diese Zahlen, die Volumina der Elementarzellen, die gemessenen und berechneten Dichten sowie die Formelgewichte für die ganze stochiometrische Zusammensetzung sind in Tabelle 76 zusammengefaßt.

idealisierte Formel	$V(\text{\AA}^3)$	$\rho_{\text{exp.}}$	$\rho_{\text{ber.}}$	FG	Z
RbAl(HAsO ₄) ₂	779,52	3,19	3,328	385,13	4
KAl(HAsO ₄) ₂	771,5	2,81	2,98	346,41	4
CsAl(HAsO ₄) ₂	818,67	3,21	3,324	419,69	4
CsFe(HAsO ₄) ₂	844,1	3,50	3,61	459,31	4

Tab. 76 Elementarzellenvolumina, Dichten, Formelgewichte und Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

e) Thermischer Abbau

Der thermische Abbau der Verbindungen $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ und $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (Abb.22) zeigt, daß die Wasserabgabe bis ca. 300°C sehr schleppend erfolgt.

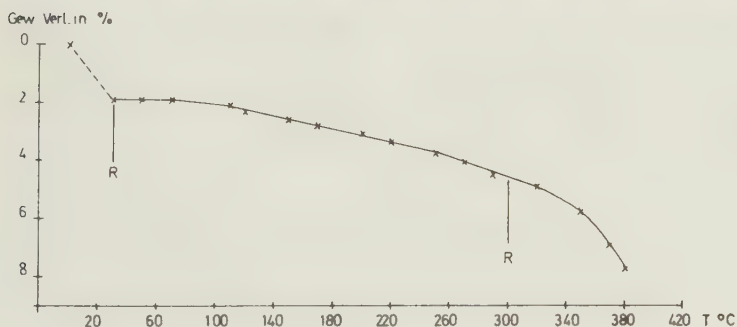
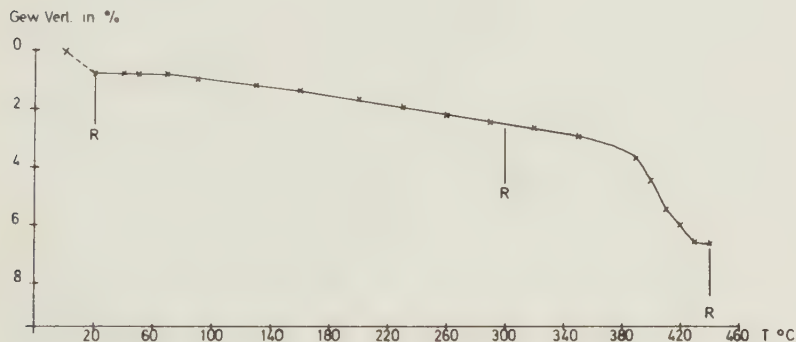


Abb. 22 Thermischer Abbau von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ (oben)
und $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$

Die zu erwartenden Gewichtsverluste beim Übergang von 2HAsO_4^{2-} in $\text{As}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ sollten 4,59 % bei der Rubidiumverbindung bzw. 4,10 % bei der Cäsiumverbindung betragen. Rubidiumaluminiumarsenat verliert im Vakuum bereits bei Raumtemperatur 0,8 %. Bis 60° bleibt dann das Gewicht konstant. Im Bereich von 80 bis 350° verliert die Substanz weitere 2 % an Gewicht. Dann setzt zwischen 370 und 430° ein deutlicher Abbau

ein. Bis 430° beträgt der Gewichtsverlust insgesamt 6,7 %. Auch beim Cäsiumaluminiumarsenat ist der Gewichtsverlust bis 380° mit 7,8 % höher als erwartet. Man könnte zur Deutung annehmen, daß zusätzlich zu dem Wasser, das aus den HAsO_4^{2-} -Gruppen abgegeben wird, auch auf Leerstellen des Gitters sitzendes Wasser abgebaut wird. Eine solche Deutung wird besonders wahrscheinlich beim Vergleich mit den Verbindungen der folgenden Gruppe. Außer in Leerstellen muß Wasser auch in Form von H_3O^+ -Ionen gebunden sein. Beide Möglichkeiten ergeben höhere experimentelle Wassergehalte, als der idealisierten Formel entsprechen. Daß im untersuchten Temperaturbereich sich außer Wasser auch Arsenoxid verflüchtigt, ist demgegenüber unwahrscheinlich.

An den auf den Temperaturkurven mit "R" bezeichneten Punkten wurden von den Proben Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Röntgendiagramme von Proben, die bei 20° im Vakuum gehalten wurden, zeigen keinen Unterschied zu den luftgetrockneten Proben. Bei 300° nimmt die Untergrundintensität des Röntgenfilms deutlich zu und die Interferenzen sind ungefähr um das Doppelte verbreitert. Nur noch die stärksten Reflexe sind zu beobachten. Die Thetawerte sind im Bereich von 15 bis 20 Grad um ca. 0,1 Grad größer als bei Zimmertemperatur. Demnach ist also das Kristallgitter der Verbindungen $\text{CsAl}(\text{HAsO}_4)_2$ und $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ bei 300° im wesentlichen noch erhalten. Bei 450° sind beide Verbindungen röntgenamorph. Auch diese Ergebnisse sind am einfachsten zu deuten mit der Annahme, daß in dem Raum zwischen den Aluminiumarsenatschichten nichtstöchiometrische Mengen Wasser sitzen, die ohne Veränderung der Dimensionen der Elementarzelle abgegeben werden können. Dies spricht für die Richtigkeit der abgeleiteten Formel.

f) Ionenaustauschvermögen

Stellvertretend für die Verbindungen der ersten Gruppe wurde der Ionenaustausch mit langkettigen Alkylammoniumchloriden am $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ studiert. Die nach dem Austausch beobachteten Schichtabstände sind in Tabelle 77 aufgeführt. Es

wurden geradzahlige n-Alkylammoniumchloride mit einer Kohlenstoffzahl $n_c = 6 - 18$ in der Alkylkette des Kations verwendet. Analog zu glimmerartigen Schichtsilicaten mit hoher Ladungsdichte in der Anionenschicht war auch bei den hier untersuchten Verbindungen zu beobachten, daß der Ionenaustausch mit Hexylammoniumchlorid und Octylammoniumchlorid nur sehr langsam und unvollständig oder überhaupt nicht stattfand. Verlängerte Reaktionszeiten oder erhöhte Reaktionstemperaturen bewirkten keine weitere Umsetzung. In einer störenden Nebenreaktion wurde die Ausgangsverbindung vielmehr zu Pharmakosit (55,56) einem kubischen Alkali-aluminiumarsenat mit Raumnetzstruktur und der Zusammensetzung $Me^+[Al_4(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 6 - 7H_2O$ umgewandelt. Mit den längerkettigen Kationen verlief der Austausch dagegen günstiger. Die aus den Interferenzen (001) bis (003) ermittelten Schichtabstände sind aber in allen Fällen nur Mittelwerte. Die röntgenographischen Daten erlauben in keinem Fall die sichere Aussage, daß streng integrale Reihen vorliegen. Dabei wird die Genauigkeit der Aussagen durch relativ breite Interferenzen in den Austauschprodukten beeinträchtigt. Die Messwerte wurden daher nicht so eingehend diskutiert, wie dies für integrale Serien möglich wäre.

Kation $n_c =$	$d_{(001)}(\text{\AA})$	$2d_{(002)}(\text{\AA})$	$3d_{(003)}(\text{\AA})$	Mittelwert($\text{\AA}$)
6	—	—	—	—
8	16,9	—	—	—
10	29,4	30,1	28,7	29,4
12	35,3	33,6	33,1	33,4
14	35,3	38,2	37,2	37,7
16	39,2	41,4	40,8	41,1
18	39,2	44,1	44,1	44,1

Tab.77 Schichtabstände der Alkylammoniumarsenate, die durch Ionenaustausch aus $RbAl(HAsO_4)_2$ dargestellt wurden

Trägt man die Schichtabstände der Alkylammoniumarsenate unterschiedlicher Kettenlänge gegen die Zahl der Kohlenstoffatome n_c auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb.23). Der Schichtabstand nimmt also linear mit der Kettenlänge des eingetauschten Alkylammoniumions zu. Daraus läßt sich auf eine regelmäßige Anordnung der Ionen im Zwischenschichtraum schließen. Nur der Wert des Octylammoniumions fällt heraus.

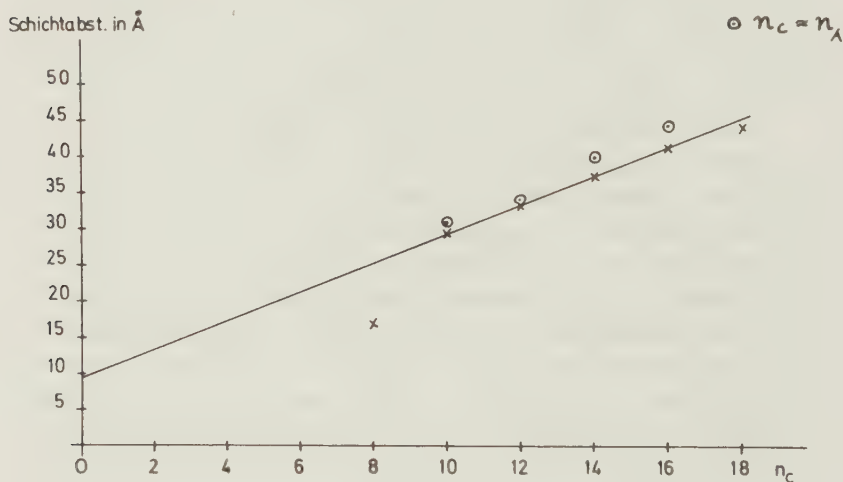


Abb. 23 Extrapolation der Schichtabstände gegen $n_c=0$

Die Extrapolation der Geraden auf die C-Atomzahl null sollte den Schichtabstand der reinen Ammoniumverbindung ergeben. Da keine Messwerte für kurze Alkylketten zugänglich waren, wird die Extrapolation aber relativ ungenau. Der extrapolierte Wert muß deshalb mit Vorbehalten betrachtet werden. Er beträgt 8,8 bis 8,9 Å und ist ebenso groß wie der Wert der Rubidium- und der Cäsiumverbindung, was bei dem ähnlichen Ionenradius von NH_4^+ und Rb^+ auch zu erwarten ist. Bei den Austauschprodukten aus $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ beträgt die mittlere Schichtabstandszunahme 1,84 Å pro $-\text{CH}_2-$ -Gruppe (Tab.77 und Abb.23). Bei senkrecht stehenden Alkylketten in der all-trans-Konformation beträgt die Projektion einer C-C-Bindung 1,27 Å. Im $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ müssen demnach bimolekulare Schich-

ten von Alkylammoniumionen nach dem Eintausch vorliegen, die nicht senkrecht zur anionischen Schicht stehen, sondern geneigt sind. Der Neigungswinkel zur Schichtebene ($\sin\alpha = 1,84/2,54$) beträgt ca. 46° .

Aus den Absolutbeträgen der Schichtabstände kann man Rückschlüsse auf die Dicke der Anionenschicht ziehen. Die Länge eines Alkylammoniumions (L) mit der Kohlenstoffzahl n_c beträgt

$$L = 1,5 + 2,0 + (n_c - 1) \cdot 1,27 \text{ (Å)}$$

Hierbei ist 1,5 der Van-der-Waals-Radius der Ammonium-Endgruppe und 2,0 der der Methyl-Endgruppe. Aus dem Neigungswinkel der Alkylammoniumionen gegen die Anionenschicht und der Länge L erhält man den Abstand a zweier Anionenschichten aus $a = 2L\sin\alpha$. Der Betrag $d_{(001)}$ - a sollte dann der Dicke der Anionenschicht entsprechen. In Tabelle 78 sind diese Werte für die n-Alkylammoniumionen mit $n_c = 12, 14, 16$ und 18 zusammengestellt. Aus ihnen schätzt man den Mittelwert für die Dicke der Anionenschicht zu $7,8 \text{ Å}$. Dieser Wert ist etwa 1 Å kleiner als der Schichtabstand mit dem anorganischen Kation Rb^+ . Eine solche Differenz von ca. 1 Å für Kalium- oder Rubidiumverbindungen ist auch von den silicatischen Glimmern her bekannt.

n_c	d_{001}	2L	a	$d_{001}-a$
12	33,4	34,98	25,7	7,7
14	37,7	40,0	29,4	8,3
16	41,1	45,1	33,2	7,9
18	44,1	50,2	37,0	7,1

Tab.78 Berechnung der Dicke der Anionenschicht von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$

g) Solvatkomplexe

Die n-Alkylammoniumderivate sollten ähnlich wie die der Taranakite mit Alkanolen Komplexe unter weiterer Erhöhung des Schichtabstandes bilden. Die Versuchsergebnisse hierzu sind in der Tabelle 79 zusammengestellt. Sie zeigen ein wenig einheitliches Verhalten.

Kation	Alkanol	Schichtabstand			
n_C	n_A	$d_{001}(\text{\AA})$	$2d_{002}(\text{\AA})$	$3d_{003}(\text{\AA})$	$(\text{\AA})$
10	ungeq.	29,5			29,5
10	8	29,45	31,56	32,36	31,96
10	10	28,5	30,6	30,8	30,7
10	12	29,5	30,6	31,2	30,9
10	14	34,5	39,6	39,0	39,3
10	16	29,5	30,6	31,2	30,9
10	18	28,5	39,6	42,6	41,1
12	ungeq.	34,0	33,7		33,9
12	8	34,5	35,3	34,4	34,8
12	10	34,0	34,6	34,4	34,5
12	12	30,2	33,8	34,2	34,0
12	14	30,2	34,6	34,4	34,5
12	16	28,5	33,8	34,2	34,0
12	18	32,7	35,3	34,4	34,8
14	ungeq.	37,6	37,6	36,8	37,6
14	8	30,2	34,0	37,9	36,0
14	10	34,5	38,4	39,0	38,7
14	12	29,45	32,8	34,8	33,8
14	14	34,5	42,8	39,0	40,0
14	16	34,5	38,4	39,0	38,7
14	18	34,5	37,4	39,0	38,2
16	ungeq.	40,4	40,6	40,2	40,4
16	8	34,0	38,4	40,1	39,2
16	10	34,5	42,8	43,2	43,0
16	12	40,2	42,8	43,2	43,0
16	14	34,5	42,1	43,2	42,6
16	16	42,0	44,2	44,2	44,2
16	18	36,8	42,8	44,2	43,5
18	ungeq.	44,2	44,2	44,2	44,2
18	8	34,5	42,1	42,8	42,4
18	10	40,2	44,2	44,2	44,2
18	12	34,5	44,2	45,9	45,0
18	14	40,2	44,2	44,2	44,2
18	16	34,5	39,6	39,0	39,3
18	18	40,2	46,6	45,9	46,3

Tab.79 Schichtabstände der gequollenen n-Alkylammonium-polyarsenate, die aus $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ dargestellt wurden

Im Gegensatz zu den Alkylammoniumtaranakiten ändert sich der Schichtabstand des Aluminiumarsenatverbandes mit Alkanolen nur sehr wenig. Im Extremfall können sich Komplexe mit senkrecht stehenden bimolekularen Schichten ausbilden. Da die n-Alkylammoniumionen allein bereits eine Doppelschicht bilden, kann sich der Abstand durch die Aufnahme

von Alkohol nicht mehr stark ändern. Man sollte daraus folgern, daß in der Verbindung eine hohe Flächendichte der Kationen vorliegt. Dies stimmt mit der gefundenen Elementarzelle überein. Die Grundfläche der Schicht beträgt beim $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2$ ($a \cdot b = 12,67 \cdot 6,96$) $88,20 \text{ \AA}^2$. Da in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten enthalten sind, stehen einem Rubidiumion nur ca. $22 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung.

2. Ternäre Arsenate des Typs $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Teilchengröße und Kristallhabitus

Die Verbindungen dieses Typs sind farblose polykristalline Pulver. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 24) zeigen, daß das Präparat sehr einheitlich ist. Die Kristalle haben die Form länglicher Parallelepipede und liegen in der Größenordnung von 10^{-2} mm . Sie sind damit auch im Lichtmikroskop erkennbar.

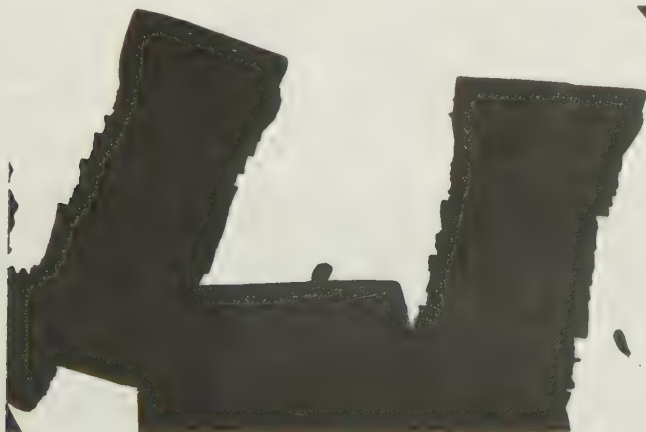


Abb. 24 Elektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (El.-opt.Vergr.: 3000, Strahlsp.: 80 kV)

b) Analysenergebnisse

Auch bei den ternären Arsenaten dieser Gruppe war die Übereinstimmung der experimentellen Analysenergebnisse mit den für die idealisierte Formel $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berechneten Werten nicht zufriedenstellend. In Tabelle 80 sind die Werte für die Natriumverbindung mit den entsprechenden Molzahlen angeführt.

$\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%gef.	%ber.	Molzahlen
Na_2O	8,42	8,46	0,907
Al_2O_3	15,22	13,93	1,00
As_2O_3	63,0	62,82	1,83
H_2O (260°, HV)	9,5	14,77	

Tab. 80 Gefundene und berechnete Analysenwerte von
 $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bei den Ammoniumarsenaten des Aluminiums und Galliums lagen dagegen die Arsenwerte deutlich über den berechneten Werten, während die Aluminium- und Galliumgehalte zu niedrig waren. Dies wurde wiederum durch eine gegenseitige Vertretbarkeit von $\text{Me}^{3+}(\text{Al}, \text{Ga})$ durch dreiwertiges Arsen erklärt.

Da besonders bei der Galliumverbindung zu wenig Stickstoff und zu hohe Wassergehalte beobachtet wurden, muß angenommen werden, daß H_3O^+ zum Ladungsausgleich anstelle von Ammonium im Zwischenschichtraum auftreten kann. Tabelle 81 zeigt die Analysenwerte der beiden Ammoniumverbindungen der zweiten Gruppe.

$\text{NH}_4 \left[(\text{Al}_{0,95} \text{As}_{0,05}^{3+}) (\text{HAsO}_4)_2 \right]$	%gef.	%ber.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	7,2	7,17
Al_2O_3	13,85	13,35
As_2O_5	67,2	64,82
H_2O (260°C)	13,9	14,88

$(\text{NH}_4)_{0,71} \text{H}_3\text{O}_{0,29}^+ \left[(\text{Ga}_{0,97} \text{As}_{0,03}^{3+}) (\text{HAsO}_4)_2 \right]$	%gef.	%ber.
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4,4	4,40
Ga_2O_3	23,0	22,94
As_2O_5	58,6	58,51
H_2O (650°C)	15,8	14,26

Tab. 81 Beobachtete und berechnete Analysenwerte des Ammoniumaluminium- und Ammoniumgalliumarsenats der zweiten Gruppe

c) Gitterdimensionen

Die Abbildung 25 demonstriert, daß auch in dieser Gruppe die Pulverdiagramme sehr ähnlich sind.

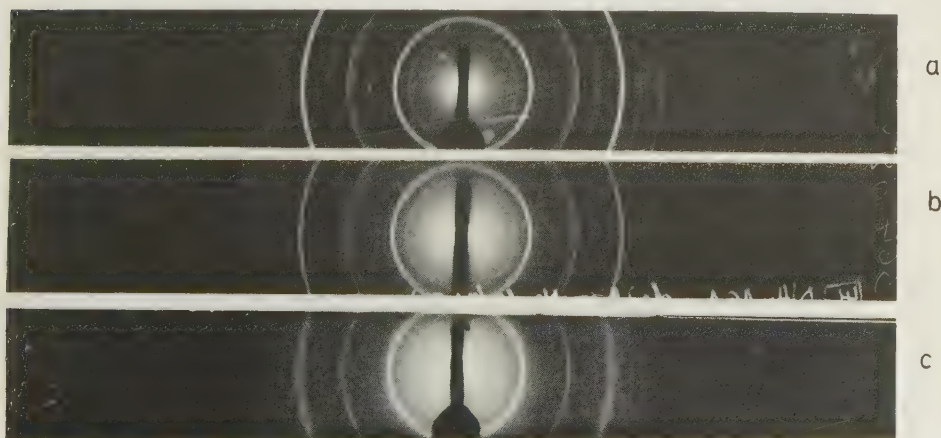


Abb. 25 Pulverdiagramme von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) und $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Strahlg.: $\text{Cu}_{K\alpha}$

Das Gitter von $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheint im Vergleich mit den beiden anderen Verbindungen stark gestört zu sein. Aus dem Pulverdiagramm waren nur die stärksten Reflexe gut zu vermessen, und auch diese wiesen eine große Linienbreite auf. Anhand von Guinierdaten konnten die Pulverdiagramme von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoklin indiziert werden. Die Galliumverbindung hat ähnliche Gitterdimensionen. Hier sind allerdings die Fehler bei der Gitterkonstantenbestimmung größer. Wie bei den Verbindungen der ersten Gruppe weicht der monokline Winkel nur wenig von 90° ab. Das Verhältnis von a zu b ist wieder annähernd $1 : \sqrt{3}$ (für $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gilt z.B. $a = 1,04 \cdot b \cdot \sqrt{3}$). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 82 zusammengestellt.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Grad)
$\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,778(5)	7,068(4)	8,816(4)	90,43(8)
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,613(6)	6,981(4)	8,815(4)	90,61(8)
$\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,76 (3)	7,12 (2)	8,74 (3)	90,6 (2)

Tab.82 Kristallographische Daten der ternären Arsenate der zweiten Gruppe

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt 4. Die experimentell bestimmten Dichten liegen etwas unter den röntgenographisch berechneten. Dieser Fehler entsteht durch sehr kleine Luftbläschen, die den Substanzen bei der Dichtebestimmung anhaften, und die auch durch Rühren und längeres Stehenlassen nicht vollständig zu entfernen waren. Die Formelgewichte, Volumina der Elementarzellen, die Dichten und die Zahl der Formeleinheiten sind in Tabelle 83 aufgeführt.

idealisierte Formel	FG	$V(\text{\AA}^3)$	$\rho_{\text{rö.}}(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{exp.}}(\text{g/cm}^3)$	Z
$\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	365,82	796,38	3,051	2,98	4
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	363,40	776,20	3,109	3,04	4
$\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	397,93	793,1	3,333	3,20	4

Tab.83 Formelgewichte, Elementarzellenvolumina, Dichten und Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)	D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER)
8,909	+0	+0	+1	8,819	8,781	+0	+0	+1	8,815
7,106	+0	+1	+0	7,067	6,997	+0	+1	+0	6,981
6,425	+2	+0	+0	6,389	4,386	+0	+0	+2	4,407
4,404	+0	+0	+2	4,409	4,177	+1	+0	+2	4,176
4,273	+3	+0	+0	4,260	3,583	+1	+1	+2	3,584
3,819	+3	+0	+1	3,826	3,486	+0	+2	+0	3,491
3,637	-2	+0	+2	3,639	3,022	-3	+0	+2	3,025
3,539	+0	+2	+0	3,534	2,978	+4	+0	+1	2,980
3,352	+3	+1	+1	3,365	2,716	+0	+1	+3	2,708
3,204	+4	+0	+0	3,195	2,674	+2	+0	+1	2,675
3,100	+2	+2	+0	3,092	2,524	+5	+0	+0	2,522
3,049	+3	+0	+2	3,054	2,432	+5	+0	+1	2,433
3,011	-4	+0	+1	3,009	2,422	+3	+0	+3	2,422
2,867	-1	+0	+3	2,868	2,112	-2	+2	+3	2,111
2,761	+4	+1	+1	2,760	1,981	-3	+3	+1	1,981
2,710	+0	+1	+3	2,714					
2,551	+5	+0	+0	2,556	Tab.85 Pulverdiagramm von $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
2,449	+5	+0	+1	2,451					
2,404	+5	+1	+0	2,403					
2,353	+0	+3	+0	2,357					
2,273	+0	+3	+1	2,276					
2,230	-1	+2	+3	2,227	D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
2,131	+6	+0	+0	2,130	7,081	+0	+1	+0	7,117
2,115	-5	+1	+2	2,115	4,201	+2	+1	+1	4,188
2,025	-5	+2	+1	2,018	3,663	+3	+1	+0	3,651
2,008	-3	+3	+1	2,009	3,626	+2	+0	+2	3,623
1,946	+3	+0	+4	1,953	3,555	+0	+2	+0	3,558
1,941	-5	+0	+3	1,934	3,053	+3	+0	+2	3,064
1,807	+6	+0	+2	1,913	2,755	-4	+1	+1	2,753
1,897	+4	+3	+0	1,896	2,546	+5	+0	+0	2,552
1,874	+5	+2	+2	1,871	2,436	+4	+1	+2	2,433
1,819	+1	+3	+3	1,819	2,115	+5	+1	+2	2,114
1,809	+4	+0	+4	1,809	Tab.86 Pulverdiagramm von $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
1,784	+6	+2	+1	1,784					
1,770	-2	+3	+3	1,768					
1,763	-4	+1	+4	1,762					
1,754	+4	+1	+4	1,753					
1,728	-6	+0	+3	1,730					
1,672	+2	+4	+1	1,671					
1,668	+6	+1	+3	1,671					
1,631	+3	+4	+0	1,632					
1,620	+5	+1	+4	1,620					
1,604	+3	+4	+1	1,604					
1,598	-1	+3	+4	1,598					
1,573	-8	+0	+1	1,573					
1,552	-6	+2	+3	1,554					
1,547	+7	+0	+3	1,547					
1,535	-8	+1	+1	1,536					
1,521	+4	+4	+1	1,522					

Tab.84 Pulverdiagramm von
 $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bei einem Vergleich mit den Verbindungen der ersten Gruppe fällt auf, daß die Gitterdimensionen von den einwertigen Kationen und vom Wasser nur wenig beeinflußt werden. Am stärksten spricht hier noch die c-Achse an. Offensichtlich wird die unterschiedliche Kationengröße durch eine gleichmäßige Kontraktion oder Dilation des Schichtverbandes kompensiert. Der Verband $[\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2]^-$ dürfte praktisch in allen Fällen gleichartig gebaut sein. Der in der Einleitung erwähnte Vergleich mit den Uranglimmern erscheint daher auf den ersten Blick voll gerechtfertigt. Der Bau der Schicht $[\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2]^-$ muß aber verschieden sein vom Bau der Schichten $[\text{UO}_2\text{AsO}_4]^-$.

d) Thermischer Abbau

Die Ergebnisse der Abbauversuche von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind in Abbildung 26 dargestellt.

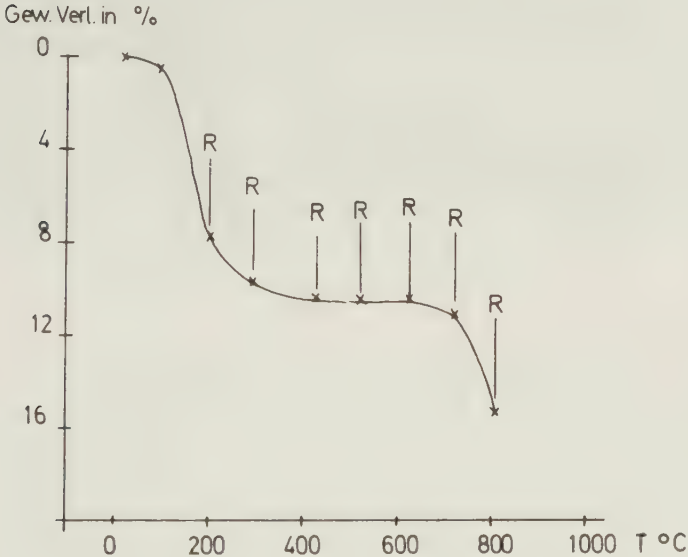


Abb. 26 Thermischer Abbau von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im offenen Gefäß

Die Verbindung verliert beim Erhitzen bis ca. 400° 10,6 % an Gewicht. Von 400 bis 600° tritt kein weiterer Gewichtsverlust auf. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abb.27) zeigen, daß das ursprüngliche Gitter bei 200° stark gestört ist. Nur noch die stärksten Interferenzen bei kleinen Thetawerten sind deutlich zu erkennen. Bei höheren Thetawerten tritt nurmehr eine schwache Strukturierung des Untergrundes auf. Bei 300° sind dann schon sehr schwach die Interferenzen einer neuen Phase zu erkennen, die bei 500° ihre größte Schärfe erreichen. Ab 700° werden sie dann wieder unschärfer. Bei 800° erreicht man einen Zustand mit nur geringer

Fernordnung. Der bei dieser Temperatur einsetzende Gewichtsverlust rührt von abdampfendem Arsenoxid her.

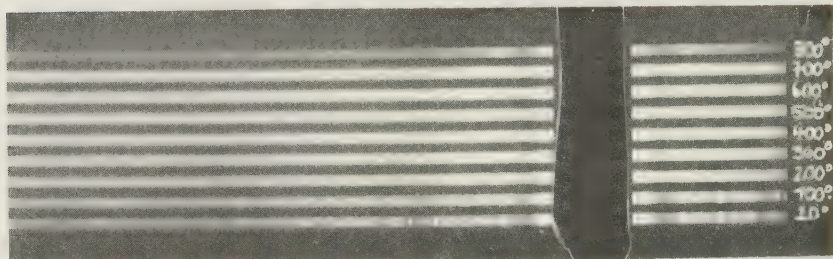


Abb. 27 Thermischer Abbau von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Hochtemperatur-Debye-Scherrer-Kamera

Der Abbau mit Hilfe der Thermowaage ergibt die Gewichts-temperaturkurve der Abbildung 28. Lufttrockenes $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verliert bei Zimmertemperatur beim Evakuieren auf 10^{-3} Torr 3,29 %. Erst ab ca. 80° setzt der weitere Abbau ein. Die Abbaukurve verläuft dann mit gleichbleibender Steilheit bis ungefähr 220° , entsprechend einem Gewichtsverlust von 9-10 %. Über 220° verläuft die Gewichts-Temperaturkurve deutlich flacher und hat bei 410° den Wert des Wasserabbaus (14,77 %) noch nicht erreicht. Der Knick bei $220-250^\circ$ in der Gewichts-Temperaturkurve entspricht zwei Molen Wasser (9,85 %). Schwer zu erklären ist das Plateau zwischen 20 und 80° , das einem Gewichtsverlust von 3,29 % entspricht. Im Vergleich mit der Rubidium- oder der Cäsiumverbindung der ersten Gruppe ist das kristallwasserhaltige $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deutlich weniger temperaturstabil. Es fällt auf, daß sowohl die Wasserabgabe wie auch die Wassererspaltung aus den Hydrogenarsenatanionen recht schleppend erfolgt. Da die Gitterdimensionen ähnlich sind wie in der wasserfreien Rubidiumverbindung (Elementarzellenvolumen von $\text{RbAl}(\text{HAsO}_4)_2 = 779,52 \text{ \AA}^3$, Elementarzellenvolumen von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 796,38 \text{ \AA}^3$, $\Delta V = 16,86 \text{ \AA}^3$),

ist auch zu erwarten, daß das Wasser sehr fest gebunden ist. Man muß aufgrund der Volumenbetrachtung annehmen, daß die Aluminiumhydrogenarsenatschichten sich so aufeinander packen, daß kleinere und größere Lücken gebildet werden. Mit kleinen Kationen stehen die großen Lücken für Wassermoleküle zur Verfügung. Größere einwertige Kationen beanspruchen dagegen die größeren Lücken. Die kleinen bleiben dann bevorzugt leer, weil sie nur schlecht von Wassermolekülen besetzt werden können.

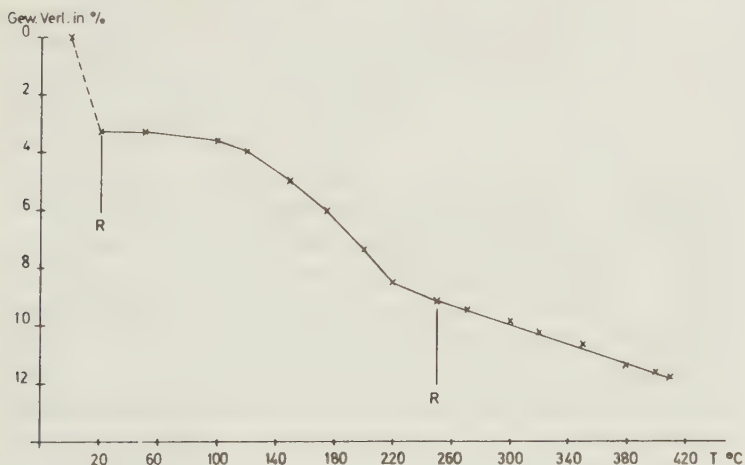


Abb. 28 Thermischer Abbau von $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf der Thermowaage

e) Ionenaustauschvermögen

Der Ionenaustausch mit n-Alkylammoniumchloriden wurde am $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Bei der Galliumverbindung stand weniger Substanz zur Verfügung. Deswegen wurde hier das Ionenaustauschvermögen nur durch Umsetzung mit Dodecylammoniumchlorid nachgewiesen. Der Schichtabstand des Dodecylammoniumgalliumarsenats ($d = 32,0 \text{ \AA}$) entsprach dem der Aluminiumverbindungen ($33,5$ bzw. $34,0 \text{ \AA}$) Tabelle 87 zeigt die Schichtabstände der

Alkylammonium-Derivate, die aus $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden.

Schichtabstände in Å				
Kation n_c	d_{001}	$2d_{002}$	$3d_{003}$	Mittelwert
6	-		-	
8	26,4	26,2		26,2
10	29,5	29,4		29,5
12	34,6	33,6	33,3	33,5
14	37,6	38,4	37,8	38,0
16	41,1	41,0	40,8	41,1
18	44,7	44,8	44,2	44,4

Tab.87 Schichtabstände der Alkylammoniumderivate, die aus $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden

Nimmt man an, daß sich die beiden Verbindungen $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Aufbau der Aluminiumarsenatschicht gleichen und nur durch die Art und die Anordnung des einwertigen Kations in der Zwischenschicht unterscheiden, dann sollten die bei vollständigem Ionenaustausch mit Alkylammoniumionen aus diesen beiden Verbindungen entstandenen Substanzen auch gleich sein. Es sollten sich auch die gleichen Schichtabstände beim Ionenaustausch einstellen. Tabelle 88 zeigt die Schichtabstände der Alkylammonium-Aluminiumarsenate, die durch Ionenaustausch aus der Verbindung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden.

Schichtabstände in Å				
Kation n_c	d_{001}	$2d_{002}$	$3d_{003}$	Mittelwert
12	34,0	34,0	33,8	34,0
14	38,5	38,0	37,9	37,9
16	39,3	40,6	40,7	40,7
18	44,2	44,2	44,2	44,2

Tab.88 Schichtabstände der Alkylammonium-Aluminiumarsenate, die durch Ionenaustausch aus $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden

Da der Ionenaustausch mit Alkylammoniumchloriden der Kettenlänge $n_C = 6, 8$ und 10 sehr langsam und unvollständig verläuft, wurden für diese Derivate keine Schichtabstände angeführt. Hier führt eine Nebenreaktion, vor allem bei Temperaturen über 90° zur Bildung von Pharmakosit.

Die mittlere Schichtabstandszunahme pro $-\text{CH}_2-$ Gruppe beträgt bei den Alkylammoniumarsenaten aus Natriumaluminiumarsenat $1,92 \text{ \AA}$, bei denen aus der Ammoniumverbindung $1,70 \text{ \AA}$. Auch hier liegen also Doppelschichten von Alkylammoniumionen vor. Ihr Neigungswinkel zur Anionenschicht beträgt 49 bzw. 42 Grad. Die Verhältnisse beim Ionenaustausch sind also mit denen der Rubidium- und Cäsiumarsenate vergleichbar. Man sollte erwarten, daß die beobachteten Schichtabstände unabhängig von der eingesetzten Ausgangsverbindung sind. Bei hochgeladenen Schichtverbindungen wird aber ein quantitativer Austausch nur schwer erreicht. Neben den eingetauschten n -Alkylammoniumionen bleibt immer ein kleiner Gehalt an anorganischen Zwischenschichtkationen zurück, deren unterschiedlicher Platzbedarf und unterschiedliche Beteiligung am Brückenbindungssystem Unterschiede in der beobachteten Größenordnung bewirken können.

f) Solvatkomplexe

Die Ergebnisse der Quellungsversuche mit n -Alkanolen sind in Tabelle 89 zusammengestellt. Die Schichtenabstandszunahme ist hier ähnlich gering wie bei den Verbindungen der ersten Gruppe. Die Linienbreiten ließen nicht immer zwischen integralen und nichtintegraler Reihen unterscheiden. In der Mehrzahl traten aber nicht streng integrale Folgen auf. Ob dies mit kinetischen Hemmungen oder mit statistischen Schwankungen in der Ladungsdichte zusammenhängt, muß vorläufig noch offen bleiben. Auch hier könnten Untersuchungen an Einkristallen wesentlich zur besseren Aufklärung beitragen.

Kation n_C	Alkanol n_A	d_{001}	$2 \cdot d_{002}$	$3 \cdot d_{003}$	Schichtabstand
8	ungeq.	26,4	26,2		26,2
8	8	26,4	25,0		25,8
8	10	27,2	26,7		27,0
8	12	27,6	27,3		27,5
8	14				
8	16	26,8			26,8
8	18	26,8	27,6		26,8
12	ungeq.	34,6	33,6	33,3	33,5
12	8	34,0	34,0	33,8	34,0
12	10	35,3	35,0	34,4	34,7
12	12	36,0	36,0	35,7	36,0
12	14	35,4	35,8		35,6
12	16		36,0	35,8	35,9
12	18		35,0	35,6	35,5
14	ungeq.	37,6	38,4	37,8	38,0
14	8	37,6	37,9		37,7
14	10		37,6	37,3	37,5
14	12	40,1	40,1		40,1
14	14	40,1	40,1		40,1
14	16	40,1	39,9		40,0
14	18	39,2	39,5		39,4

Tab.89 Schichtabstände der mit unterschiedlichen n-Alkanolen in gequollenen Alkylammoniumaluminiumarsenate. Ausgangsverbindung $\text{NaAl}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Die ternären Arsenate des Typs $(\text{H,K})_3\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Kristallhabitus und Teilchengröße

Die drei Verbindungen $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H,K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind feine polykristalline Pulver. Die eisenhaltige ist hellbraun, die chromhaltige hellgrün und die aluminiumhaltige farblos. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb.29 bis 31) zeigen,

daß die Substanzen zwar relativ einheitlich anfallen, aber recht schlecht ausgebildete Kristalle aufweisen. Die Kristallform von $(\text{H,K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist überhaupt nicht zu erkennen. Entsprechend weist auch das Pulverdiagramm nur wenige und stark verbreitete Interferenzen auf. $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fällt in Form länglicher, z.T. stäbchenartiger Kriställchen von 0,1 bis 1μ Länge an. Die elektronenmikroskopische Aufnahme des Kaliumaluminiumarsenats zeigt Kristalle, die entweder sehr schlecht bezüglich der Kanten und Flächen ausgebildet sind, oder die während der Aufnahme durch den Elektronenstrahl angegriffen wurden.

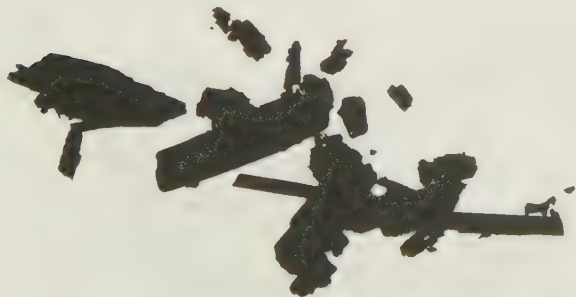


Abb.29 Elektronenmikroskopische Aufnahme von
 $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (El.-opt.Vergr.: 6000,
Strahlsp.: 80 kV)

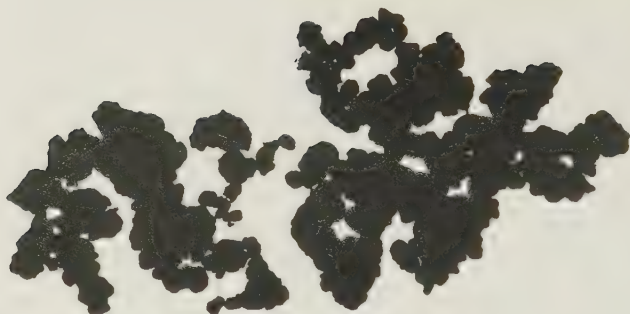


Abb. 30 Elektronenmikroskopische Aufnahme von
 $(\text{H},\text{K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (El.-opt.Vergr.: 5000,
Strahlsp.: 80 kV)

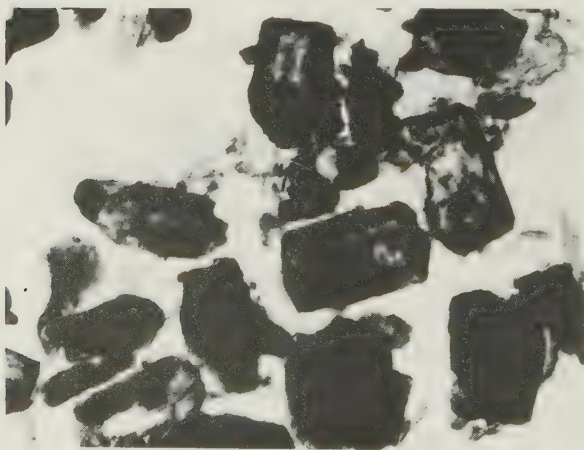


Abb.31 Elektronenmikroskopische Aufnahme von
 $(\text{H},\text{K})_3\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (El.-opt.Vergr.: 10 000,
Strahlsp.: 80 kV)

b) Analysenergebnisse

Die Analysen der Verbindungen dieser Gruppe haben Schwierigkeiten bereitet. Dies gilt einerseits für die Arsenbestimmung ähnlich wie bei den vorher untersuchten Verbindungen, andererseits aber auch für die Bestimmung des Aluminium-, Chrom- und Eisengehalts. Erschwerend kommt noch hinzu, daß der Gehalt an einwertigen Kationen sehr variabel ist. Anscheinend kann auch in diesen Verbindungen K^+ durch H_3O^+ ersetzt werden und umgekehrt. Als Beispiel wird im folgenden die Analyse von $HK_2Al(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ angeführt (Tab.90). Der Arsengehalt ist dabei aus der Differenz der übrigen Analysenwerte zu 100 berechnet. Die experimentellen Werte waren schwankend und meistens etwas höher.

	%gef.	%th.	Molverh.
K_2O	17,17	16,76	1,00
Al_2O_3	8,2	8,2	0,44
H_2O	13,2	12,82	4,02
Summe	38,57		
As_2O_5	61,43	61,34	1,56
(100-38,57)			

Tab.90 Analysenergebnisse von $HK_2Al(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$

Die Eisen-, Chrom- und Aluminiumverbindungen müssen aufgrund der Röntgenaufnahmen isotyp sein. Es muß daher auch eine gleichartige Zusammensetzung vorliegen. Die K_2O - Gehalte schwanken aber zwischen 8 und 17 %. Dies läßt sich nur so deuten, daß man als allgemeine Stöchiometrie $(H,K)_3Me^{3+}(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ formuliert. Die reinen Endglieder $K_3Al(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ und $H_3Al(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ konnten noch nicht isoliert werden.

c) Gitterdimensionen

Die sehr weitgehende Übereinstimmung in Linienlagen und Linienintensitäten bei den Pulverdiagrammen dieser Verbindungen (Abb.32) ließen auf isotype Kristallstrukturen schließen. Die Pulverdiagramme wurden zunächst orthorhombisch indiziert. Vom Eisen- und Aluminiumarsenat standen zur Indizierung Guinieraufnahmen zur Verfügung. Die Chromverbindung war dagegen wesentlich schlechter kristallin, so daß hier nur die Debye-Scherrer-Aufnahme ausgewertet wurde. Naturgemäß sind dabei die Fehler bei der Gitterkonstantenbestimmung größer.

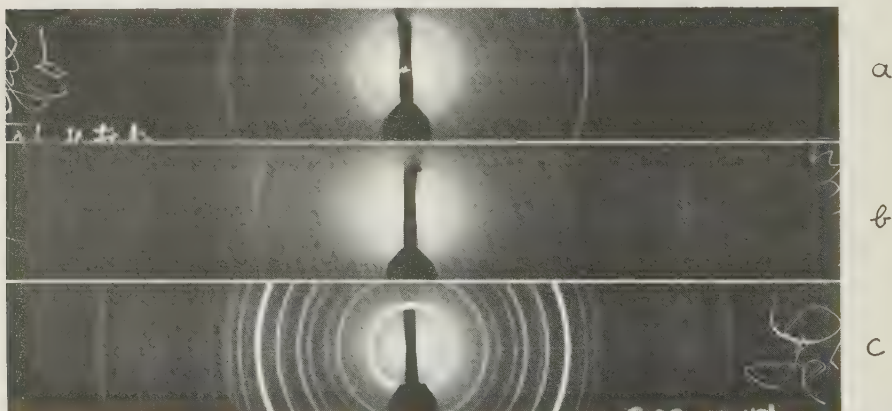


Abb.32 Debye-Scherrer-Diagramme von $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $(\text{H,K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) und $(\text{H,K})_3\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) Strahlung $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ bei der Chrom- und der Aluminiumverbindung, $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ bei der Eisenverbindung

Die Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina sind in der Tabelle 91 aufgeführt.

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)	D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
11,014	+0	+1	+0	11,049	11,066	+0	+1	+0	11,060
6,386	+1	+0	+0	6,384	6,392	+1	+0	+0	6,382
5,526	+1	+1	+0	5,527	5,533	+0	+2	+0	5,530
4,620	+0	+0	+1	4,618	4,621	+0	+0	+1	4,619
4,258	+0	+1	+1	4,261	4,268	+0	+1	+1	4,262
4,179	+1	+2	+0	4,177	4,190	+1	+2	+0	4,179
3,681	+0	+3	+0	3,683	3,686	+0	+3	+0	3,687
3,541	+1	+1	+1	3,544	3,546	+0	+2	+1	3,545
3,099	+1	+2	+1	3,098	3,100	+1	+2	+1	3,099
3,065	+2	+1	+0	3,066	3,076	+2	+1	+0	3,066
2,877	+0	+3	+1	2,879	2,881	+0	+3	+1	2,881
2,763	+2	+2	+0	2,764	2,764	+0	+4	+0	2,765
2,625	+2	+0	+1	2,626	2,626	+1	+3	+1	2,626
2,553	+2	+1	+1	2,555	2,555	+2	+1	+1	2,554
2,372	+2	+2	+1	2,371	2,373	+0	+4	+1	2,372
2,307	+0	+0	+2	2,309	2,310	+0	+0	+2	2,309
2,223	+1	+4	+1	2,222	2,224	+1	+4	+1	2,224
2,128	+3	+0	+0	2,128	2,021	+1	+2	+2	2,021
2,021	+1	+2	+2	2,021	1,957	+0	+3	+2	1,957
1,955	+0	+3	+2	1,956	1,932	+3	+0	+1	1,932
1,931	+3	+0	+1	1,933	1,904	+1	+5	+1	1,904
1,903	+2	+4	+1	1,903	1,845	+2	+1	+2	1,845
1,844	+2	+1	+2	1,845	1,772	+2	+2	+2	1,772
1,816	+2	+5	+0	1,817	1,711	+3	+3	+1	1,711
1,772	+0	+4	+2	1,772	1,583	+3	+4	+1	1,584
1,711	+3	+3	+1	1,711	1,564	+3	+0	+2	1,565
1,584	+3	+4	+1	1,583	1,444	+1	+2	+3	1,445
1,565	+3	+0	+2	1,565	1,428	+2	+5	+2	1,428
1,506	+3	+2	+2	1,506	1,421	+0	+3	+3	1,421
1,444	+1	+2	+3	1,444					
1,428	+2	+5	+2	1,428					
1,415	+2	+7	+0	1,415					
1,361	+3	+4	+2	1,361					
1,353	+2	+7	+1	1,353					
1,345	+2	+2	+3	1,345					
1,313	+4	+0	+2	1,313					

Tab.92 Pulverdiagramm von
(H,K)₃Fe(AsO₄)₃·2H₂O

Tab.93 Pulverdiagramm von
HK₂Al(AsO₄)₃·2H₂O

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
11,051	+0	+1	+0	11,058
6,348	+1	+0	+0	6,348
5,539	+0	+2	+0	5,529
4,620	+0	+0	+1	4,589
4,210	+0	+1	+1	4,239

Tab.94 Pulverdiagramm von
(H,K)₃Cr(AsO₄)₃·2H₂O



$\text{Me}^{3+} =$	$a(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	$b(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	$c(\overset{\circ}{\text{\AA}})$	$v(\overset{\circ}{\text{\AA}}^3)$	$a\sqrt{3}(\overset{\circ}{\text{\AA}})$
Fe	6,384(4)	11,049(8)	4,589(3)	325,69	11,057
Cr	6,33 (4)	11,05 (6)	4,59 (3)	322,2	10,96
Al	6,382(5)	11,059(6)	4,619(3)	326,03	11,054

Tab.91 Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina der Verbindungen der dritten Gruppe

Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten fällt auf, daß hier im Gegensatz zu den beiden voranstehenden Gruppen die Beziehung $b=a \cdot \sqrt{3}$ innerhalb der Fehlergrenzen streng erfüllt ist. Die Verbindungen lassen sich also auch hexagonal aufstellen. Da die Dimensionen von a und b mit denen der vorher untersuchten ternären Arsenate in etwa übereinstimmt, die c-Achse aber nur halb so groß ist, liegt der Schluß nahe, daß die monoklinen Verbindungen jeweils zwei Aluminiumarsenatschichten in der c-Richtung aufweisen, die orthorhombischen bzw. hexagonalen dagegen nur eine.

Die Standardabweichungen des mittleren relativen Fehlers in Q bei der Indizierung der Verbindungen dieser Gruppe sind in Tabelle 95 aufgeführt. Bei der Chromverbindung wurden bei der Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme die von der Filmschrumpfung herrührenden Fehler nicht korrigiert. Die Standardabweichung in Q ist hier daher größer als bei den geeichten Guinierfilmen.

$(\text{H,K})_3\text{Me}^{3+}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}^{3+} =$	Standardabw. des mittl. rel. Fehlers in Q
Fe	0,00013
Cr	0,0008
Al	0,0002

Tab.95 Standardabweichung des mittleren relativen Fehlers in Q bei der Indizierung der Arsenate der dritten Gruppe

Beim Vergleich der röntgenographischen mit der experimentellen Dichte ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten in der orthorhombischen Elementarzelle zu $Z = 1$. Beim Vergleich der röntgenographischen mit der experimentellen Dichte (z.B. $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\rho_{\text{exp.}} = 2,87 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{rö.}} = 2,862 \text{ g/cm}^3$, $\text{FG} = 552,75$) ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten in der orthorhombischen Elementarzelle zu $Z = 1$.

Für die hexagonale Zelle würde Z gleich $1/2$. Es müßten demnach $1,5 \text{ HAsO}_4$ -Gruppen und $0,5$ dreiwertige Kationen darin untergebracht werden. Dies ist äußerst unwahrscheinlich. Es könnte natürlich sein, daß sehr schwache Interferenzen zu einer Verdoppelung der a -Achse und damit zu einer hexagonalen Zelle mit $Z = 2$ führen. Solche Interferenzen müssen aber sehr schwach sein. Tatsächlich sind in der Pulveraufnahme extrem schwache Interferenzen zu beobachten, die sich wegen ihrer geringen Intensität nur ungenau ausmessen lassen und deshalb in die Indizierung nicht einbezogen wurden. Eine derartige Aufstellung erscheint auch wahrscheinlicher als die angegebene orthorhombische.

d) Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb.32) verläuft in Stufen. Im Vakuum bei Raumtemperatur verliert die Substanz bereits $2,9 \%$. Das entspricht ca. einem Mol H_2O (theoretisch $3,21 \%$). Die Pulverdiagramme der luftgetrockneten und der im Vakuum getrockneten Proben unterscheiden sich nicht. Bis 70° verläuft die Gewichtstemperaturkurve horizontal. Von 80 bis ca. 150° fällt sie steil ab.

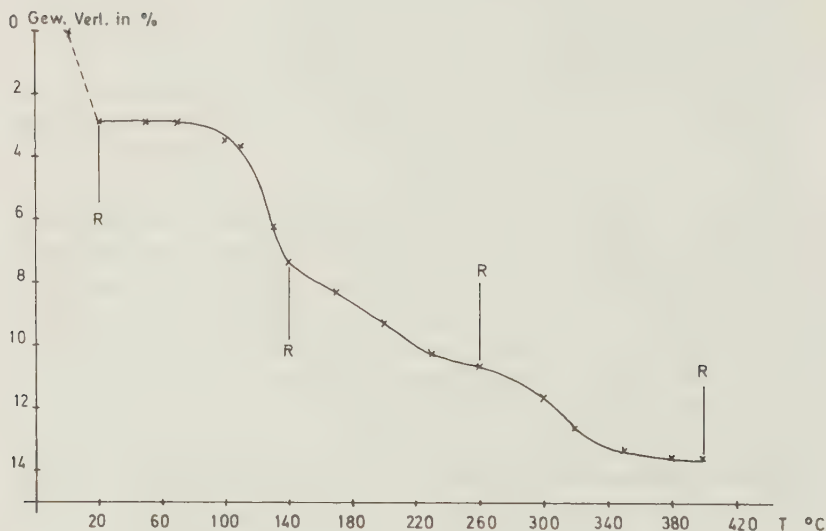


Abb.32 Thermischer Abbau von $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Röntgenaufnahmen zeigen, daß das Kristallgitter bei dieser Temperatur noch weitgehend erhalten ist. Bis 150° beträgt der Gewichtsverlust ca. 7,8 %. Demnach ist die Formulierung $\text{HK}_2\text{Al}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit mindestens 2,5 Molen H_2O , die abgegeben werden können ohne den Gitterverband wesentlich zu stören, sinnvoll. Der theoretische Gewichtsverlust für 2,5 Mole H_2O beträgt 8,00 %. Ab 150° verläuft die Abbaukurve flacher mit einem weiteren leichten Abfall bei ungefähr 310° . Die letzten Wasseranteile werden sehr zögernd abgegeben. Bei 260° ist das Kristallgitter fast vollständig zerstört. Die Interferenzen des ursprünglichen Gitters sind in sehr breite diffuse Banden übergegangen, die sich kaum aus dem Untergrund abheben. Die letzten Wasseranteile (1,5 Mole) scheinen daher am Gitteraufbau wesentlich beteiligt (Hydrogenarsenatgruppen) zu sein.

Die Abbaukurven von $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb.33) und $(\text{H,K})_3\text{Cr}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sollten höhere Gewichtsverluste aufweisen als die entsprechende Aluminiumverbindung, da die K_2O -Gehalte hier auf die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{KMe}_3^+(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinweisen. Der gesamte Gewichtsverlust beim thermischen Abbau betrug 14,3 % (bei 440°) bei der Eisenverbindung und 17,3 % (bei 400°) bei der Chromverbindung. Bei beiden Verbindungen trat zwischen 20 und ca. 60° ein Plateau in der Abbaukurve auf. Der weitere Abbau bei höheren Temperaturen zeigt jedoch nur sehr schwach angedeutete Stufen. Auch bei diesen Verbindungen waren Proben, die im Vakuum getrocknet waren, röntgenographisch von luftgetrockneten nicht zu unterscheiden. Das Kristallgitter der Eisenverbindung war bei 160° (entsprechend einem Gewichtsverlust von ca. 8,5 %) weitgehend erhalten. Dies war auch zu erwarten, denn drei Mole Wasser (9,8 %) sollten abgebaut werden können, ohne das Gitter wesentlich zu beeinträchtigen. Bei 380° waren beide Verbindungen röntgenamorph.

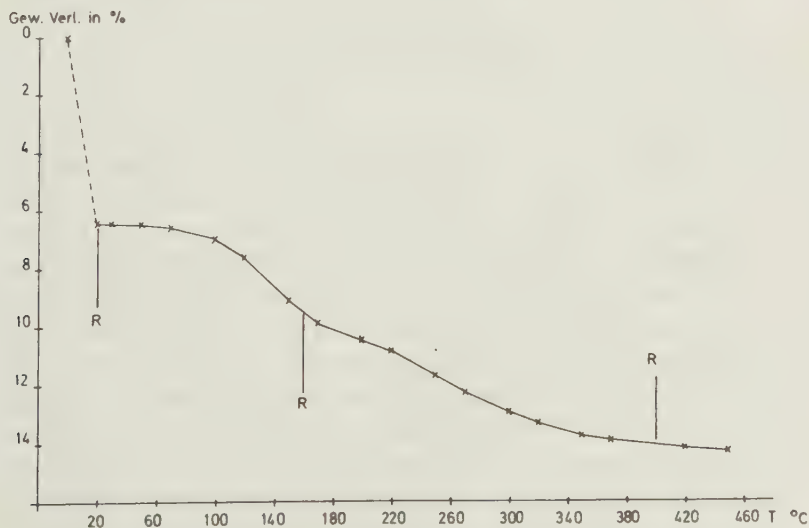


Abb.33 Thermischer Abbau von $(\text{H,K})_3\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

e) Ionenaustauschvermögen

Aus der Tatsache, daß ein großer Teil des Wassers entfernt werden kann, ohne daß sich die Gitterdimensionen ändern, könnte man auf zeolithische Hohlräume schließen. Eine zweite Erklärung wäre, daß Wasser zwischen Schichtverbänden getrappt ist. Eine Entscheidung sollten wieder Ionenaustauschversuche herbeiführen. Dazu wurden die Proben mit 0,1n Dodecylammoniumchloridlösung bei 65° umgesetzt. Nach einigen Tagen wurde abfiltriert und röntgenographisch untersucht. Die beobachteten Schichtabstände sind in Tabelle 96 aufgeführt.

$(H,K)_3Me^{3+}(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $Me^{3+} =$	Schichtabst. in Å
Fe	33,5
Cr	33,8
Al	33,4

Tab.96 Schichtabstände der n-Dodecylammoniumverbindungen die aus den Verbindungen $(H,K)_3Me^{3+}(HAsO_4)_3 \cdot 2H_2O$ hergestellt wurden.

Die gefundene Aufweitung in Richtung der c-Achse beträgt ca. 28,1 Å. Dieser Wert ist etwas kleiner als für eine bimolekulare Schicht von n-Dodecylammoniumionen in all-trans-Konformation erwartet wird, wenn Alkylketten senkrecht zur Anionenschicht stehen. Die Ionenaustauschversuche sprechen also für das Vorliegen eines Schichtengitters. Beim Vergleich mit den Arsenaten der ersten und zweiten Gruppe fällt auf, daß die Schichtabstände der n-Dodecylammoniumverbindungen sehr ähnlich sind. Da bei der orthorhombischen bzw. monoklinen Aufstellung auch die a- und b-Achsen ähnlich sind, scheint es sich bei allen drei Gruppen um nahe verwandte Strukturen zu handeln.

Bei dieser röntgenographisch und über das Ionenaustauschvermögen nachgewiesenen Verwandtschaft erscheint die unterschiedliche Stöchiometrie verwunderlich. Man könnte daher auch hier vermuten, daß im zuletzt genannten Typ nicht alles Arsen in der Oxidationsstufe +5 als Hydrogenarsenat vorliegt, sondern ein kleiner Teil auch als As^{3+} anstelle des Me^{3+} in das Gitter eingebaut werden kann. Damit wäre im Einklang, daß bei einer Reihe von Analysen die Summe aller Werte zwischen 104 und 106 % lag, wenn alles Arsen als As_2O_5 gerechnet wurde.

Da die Präparate aus dieser Gruppe elektronenmikroskopisch nicht völlig homogen waren und die Teilchengröße z.T. erheblich unter 1μ lag, lassen sich Verunreinigungen, die die Analysen verfälschen, nicht sicher ausschließen. Zur weiteren Aufklärung muß daher auch hier versucht werden, größer kristalline Präparate zu erhalten.

Bei der hier vorliegenden Verbindungsgruppe trat besonders deutlich eine grundlegende Frage für die vorliegende Arbeit hervor. Es bestand die Möglichkeit, die eigenen Arbeiten auf einige wenige Verbindungen zu konzentrieren, oder durch die Untersuchung vieler Verbindungen einen Überblick über das ganze Gebiet zu erhalten. Aus den in der Einleitung dargelegten Gründen wurde der Überblick höher gewertet.

4. Das ternäre Arsenat $(\text{H,K})_2\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

a) Teilchengröße und Kristallhabitus

Von diesem Typ konnte nur die Kaliumverbindung synthetisiert werden, ein farbloses polykristallines Pulver. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 34) zeigen die große Einheitlichkeit der Verbindung. Sie kristallisiert in extrem dünnen Blättchen, die meist Bruchkanten und seltener gewachsene Kanten aufweisen. Die Größe der Kristalle liegt bei 1μ . Die Dicke beträgt höchstens $1/100$ der beiden anderen Dimensionen.

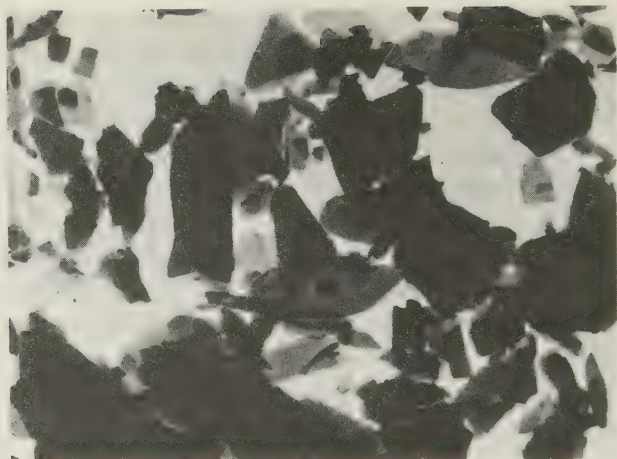


Abb.34 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von
 $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (El.-opt.Vergr.: 10 000,
 Strahlsp.: 80 kV)

b) Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 97 aufgeführt.

	% gef.	% th.	Molverh.
K_2O	5,8	6,49	0,91
Al_2O_3	15,1	14,05	2,16
As_2O_5	63,0	63,33	4,000
H_2O (450°)	16,2	16,13	13,12

Tab.97 Analysenergebnisse von
 $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die experimentellen K_2O -Gehalte werden für die Formel etwas zu niedrig gefunden, der Aluminiumgehalt dagegen etwas zu hoch. Die Abweichungen der experimentellen von den berechneten Werten sind aber nicht so groß, um an der abgeleiteten Formel zweifeln zu müssen. Die Differenz im Kaliumgehalt kann zumindest auch daher rühren, daß ein Teil der Kaliumionen durch H_3O^+ ersetzt ist.

Bezieht man die angegebene Formel auf zwei Arsenatgruppen, so erhält man formal eine Übereinstimmung mit den Verbindungen der zweiten Gruppe von Arsenaten. Bei diesen war es bekanntlich nicht gelungen, eine isotype Kaliumverbindung herzustellen, obwohl die Ammoniumverbindung stabil ist.

c) Gitterdimensionen

Das Pulverdiagramm dieser Verbindung (Abb.35) (einschließlich der Guinieraufnahme) weist relativ breite Reflexe auf. Obwohl die Diagramme recht linienreich sind, lassen sich mit ausreichender Genauigkeit nur 11 Reflexe sicher vermessen. Aus diesen konnten zwei Gitterparameter, nämlich $a = 7,24_4(8) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $c = 10,63_2(9) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ bestimmt werden. Wegen der geringen Zahl der beobachteten gemischtindizierten Reflexe ist die Festlegung der b-Achse nicht eindeutig. Es ergeben sich zwei Werte für b, mit denen das beobachtete Pulverdiagramm orthorhombisch indiziert werden kann.



Abb.35 Das Pulverdiagramm von $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CuK}\alpha$)

Die Aufstellungen für die beiden Indizierungsmöglichkeiten mit den jeweiligen Differenzen der berechneten und beobachteten Q-Werte sind in Tabelle 98 dargestellt. Die beiden Möglichkeiten für die b-Achse sind $b = 9,12_8(8) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $b = 13,85_4(9) \overset{\circ}{\text{\AA}}$.

a = 7,24 ₄ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$), b = 9,12 ₈ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) c = 10,63 ₂ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)			a = 7,24 ₂ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$), b = 13,85 ₄ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) c = 10,62 ₁ ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)		
2 $\theta_{\text{beob.}}$	h k l	Q	h k l	Q	
8,265	001	0,00009	001	0,00011	
12,190	100	0,00005	100	0,00006	
12,780	011	0,00003	020	0,00004	
16,630	002	0,00014	002	0,00012	
21,180	021	0,00007	022	0,00063	
22,755	112	0,00095	130	0,00036	
24,555	200	0,00000	200	0,00005	
25,105	003	0,00001	003	0,00017	
27,055	013	0,0006	041	0,00001	
29,880	202	0,00042	202	0,00031	
33,080	131	0,00068	142	0,00129	

Tab.98 Aufstellungsmöglichkeiten des Pulverdiagramms von
(H,K)Al₂(HAsO₄)₄·4H₂O

Wegen der geringen Zahl der beobachteten Interferenzen ist die Entscheidung experimentell nicht einfach. Mit den vorliegenden Daten erscheinen die Achsen a = 7,24₄($\overset{\circ}{\text{\AA}}$), b = 13,85₄($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) und c = 10,63₂($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) plausibler. Die Basisfläche innerhalb der Schichten entspricht damit den ternären Arsenaten der vorher beschriebenen Gruppen weitgehend. Auch das Verhältnis b : a weicht ähnlich stark vom Hexagonalen ab wie in den beiden ersten Gruppen.

Gruppe	Verbindung	a($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	b($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	c($\overset{\circ}{\text{\AA}}$)	a = f. $\sqrt[3]{\frac{b}{f}}$
I	KAl(HAsO ₄) ₂	12,68	6,96	8,74	1,01
II	NaAl(HAsO ₄) ₂ ·2H ₂ O	12,778	7,068	8,816	1,04
III	(H,K) ₃ Al(HAsO ₄) ₃ ·2H ₂ O	11,059	6,382	4,619	1,00
IV	(H,K) ₂ Al ₂ (HAsO ₄) ₄ ·4H ₂ O	13,85	7,24	10,63	1,10

Tab.99 Vergleich der Gitterdimensionen einiger Verbindungen aus den untersuchten vier Gruppen

Eine Überprüfung sollte aufgrund von Volumenbetrachtungen möglich sein. Für die vorliegende Verbindung hat sich aber

die Dichtebestimmung als besonders schwierig erwiesen. Das feinteilige Pulver wird schlecht benetzt und hält hartnäckig Gasbläschen fest. Auch hier erscheint es nötig, gröberkristalline Präparate zu züchten.

d) Thermischer Abbau

Beim Evakuieren tritt schon bei Zimmertemperatur ein Gewichtsverlust von 2,9 % (Abb.36) auf. Bei Temperaturerhöhung sind in der Abbaukurve zwei deutliche steile Abfälle zu erkennen. Der erste liegt zwischen 60 und 180° und entspricht einem Gewichtsverlust von ca. 10,1 % (13,0 % bei 220° und 2,9 % bei 60°). In diesem Temperaturbereich werden also 4 Mole H_2O (theoretisch 9,92 %) freigesetzt. Die zweite Stufe, mit dem steilsten Verlauf bei ca. 270° entspricht einem Gewichtsverlust von ca. 2,9 %. Wie Abbauversuche im offenen Gefäß gezeigt haben, beträgt der Gewichtsverlust unter diesen Bedingungen bis 450° 16,2 %. Von 400 bis 450° verläuft die Abbaukurve im offenen Gefäß horizontal.

Die Röntgendiagramme der lufttrockenen und der um 2,9 % wasserärmeren Form unterscheiden sich nicht. Auch Präparate, die 1 h bei 94° im Vakuum gehalten waren, zeigen die gleichen Pulverinterferenzen. Nur sind bei dieser Temperatur alle Reflexe geringfügig zu höheren Theta-Werten verschoben. Sie sind etwas unschärfer und der diffuse Untergrund ist größer. Bei 140° ist das Gitter noch stärker gestört. Es treten unterschiedliche (001)-Perioden auf. Das Verschwinden des ursprünglich intensitätsstarken (001)-Reflexes zeigt, daß die abgegebenen Wassermoleküle die Größe der c-Achse beeinflussen, es sich hier also um Zwischenschichtwasser handelt. Offensichtlich wird bei der Entwässerung die Schichtenfolge in der c-Richtung stark gestört.

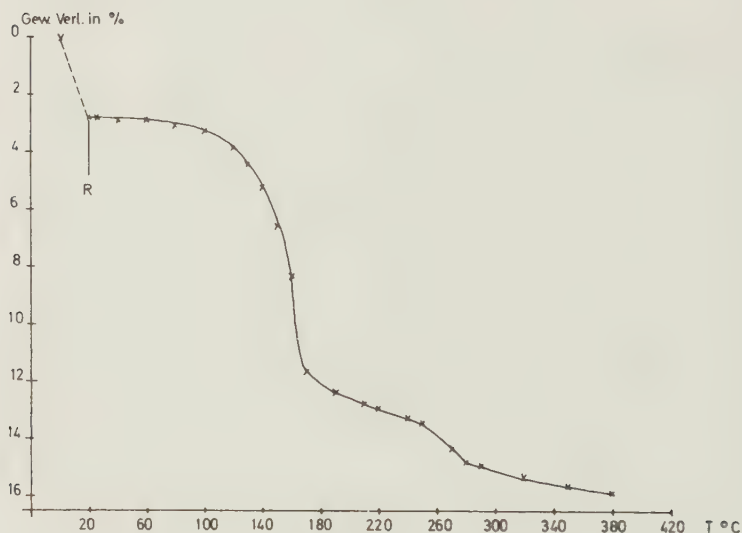


Abb. 36 Thermischer Abbau von $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

e) Ionenaustauschvermögen

Aus den Gitterdimensionen und dem Verhalten beim thermischen Abbau war auch für diese Verbindung ein Schichtcharakter zu erwarten. Wegen des längeren Schichtabstandes im Ausgangszustand ($10,63 \text{ \AA}$ im Vergleich zu Werten von $8,76 \text{ \AA}$ bis $8,91 \text{ \AA}$ bei den Verbindungen der ersten und zweiten Gruppe) sollten hier allerdings die Ionenaustauschreaktionen glatter verlaufen. Die Schichtabstände nach der Umsetzung mit n-Alkylammoniumionen sind in Tabelle 100 zusammengefaßt.

Kation n_c	d_{001}^0 (Å)	$2d_{001}^0$ (Å)	$3d_{003}^0$ (Å)	Schichtabstände (Mittel) (Å)
6				
8	25,2			25,2
10	29,5			29,5
12	34,0	33,7		33,9
14	37,6	37,6	36,8	37,6
16	40,4	40,6	40,2	40,4
18	44,2	44,2	44,2	44,2

Tab. 100 Schichtabstände der n-Alkylammoniumaluminium-arsenate, die durch Ionenaustausch aus $(H,K)Al_2(HAsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ dargestellt wurden

Die mittlere Schichtabstandszunahme beträgt $1,90 \text{ \AA}$ pro $-CH_2-$ Gruppe. Die Alkylammoniumionen müssen also wiederum in Doppelschichten angeordnet sein. Der Neigungswinkel der Alkylketten gegen die Anionenschicht ($\sin \alpha = 1,90/2,54$) beträgt 48° . Die Extrapolation des Schichtabstandes gegen die Anionenzahl $n_c = 0$ führt zu einem Schichtabstand von ca. $9 \text{ \AA}$ für die reine Ammoniumverbindung (Abb.37). Dieser Wert stimmt mit der c-Achse der wasserfreien Kaliumverbindung der ersten Gruppe ($8,76 \text{ \AA}$) überein.

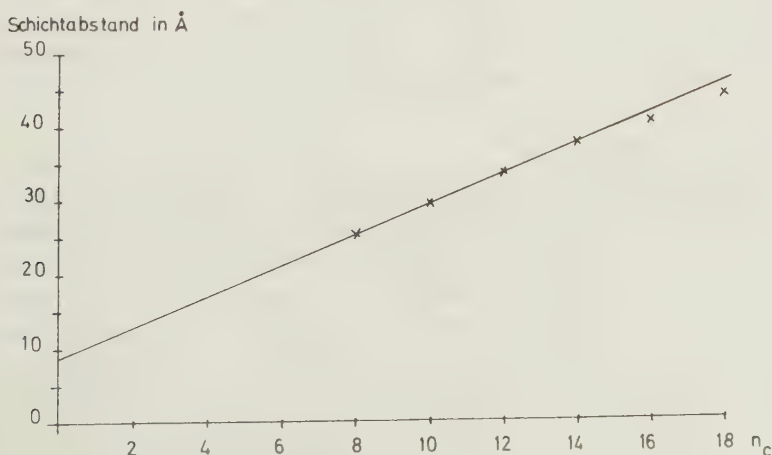


Abb.37 Extrapolation des Schichtabstandes für $n_c = 0$

Die Ähnlichkeit aller vier Gruppen geht aus einem direkten Schichtabstandsvergleich der n-Dodecylammoniumderivate hervor. Die Werte stimmen auf $\pm 0,3 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ überein. Da auch die beiden Dimensionen in der Schichtebene (a und b) sich nur wenig unterscheiden, sollte in allen diesen ternären Arsenaten ein sehr ähnlicher Schichttypus vorliegen. Es wird zu prüfen sein, ob nicht durch die Einführung anderer anorganischer Kationen durch Ionenaustausch die Verbindungen ineinander überzuführen sind. Wegen der hohen Packungsdichte der Zwischenschichtkationen kann dieser Austausch aber nicht in einer direkten Reaktion durchgeführt werden. Hier wird man wohl ähnlich vorgehen müssen wie bei den hochgeladenen Glimmern.

Es drängt sich in diesem Zusammenhang noch eine grundlegende weitere Frage auf. Alle bisherigen Analysenergebnisse wurden auf Aluminiumionen und diskrete Hydrogenarsenatgruppen umgerechnet. Man kann aber nicht sicher ausschließen, daß kondensierte Alumoarsenatverbände auftreten. Abgesehen von dem mit SiO_2 isotypen AlAsO_4 (57) liegen dafür in der Literatur noch keine Hinweise vor.

Im Vergleich zu den berechneten Werten zu hohe Aluminiumgehalte könnten in dieser Richtung gedeutet werden. Damit würde man bei allen Analysen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erzielen. Eine endgültige Entscheidung kann erst eine vollständige Strukturbestimmung liefern.

f) Solvatkomplexe

Die Reaktion der Alkylammoniumarsenate mit Alkanolen ergab nur geringe Schichtabstandszunahmen. Die Octadecylammoniumverbindung reagierte überhaupt nicht mehr. Die Aufweitung in Richtung der Schichtnormalen betrug bei Verbindungen mit $n_{\text{C}} = n_{\text{A}} 1,4$ bis $1,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. Die Tetradecyl- und Hexadecylammoniumarsenate wurden nur mit kürzerkettigen Alkanolen umgesetzt. Die Schichtabstandszunahme bei der Reaktion mit Octanol liegt für diese Verbindungen zwischen $2,6$ und $2,7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. Die Solvatkomplexe einer Alkylammoniumverbindung zeigen unabhängig von der Kettenlänge des Alkanols recht einheitliche Schichtabstände (Tab.101).

Kation n_c	Alkanol n_A	$d_{001}(\text{\AA})$	$2d_{002}(\text{\AA})$	$3d_{003}(\text{\AA})$	Mittelwert ($\text{\AA}$)
8	ungeq.	25,2	-	-	25,2
8	8	26,8	-	-	26,8
8	10	26,8	-	-	26,8
8	12	26,8	-	-	26,8
10	ungeq.	29,5	-	-	29,5
10	8	30,5	-	-	30,5
10	10	30,9	-	-	30,9
10	12	30,8	-	-	30,8
12	ungeq.	34,0	33,7	-	33,9
12	8	35,4	35,3	-	35,4
12	10	35,4	35,3	-	35,4
12	12	35,4	35,3	-	35,3
14	ungeq.	37,6	37,6	36,8	37,6
14	8	40,2	40,2	-	40,2
14	10	38,5	40,2	-	40,2
14	12	39,0	40,2	-	40,2
16	ungeq.	40,4	40,6	40,2	40,4
16	8	42,9	43,2	-	43,1
16	10	43,1	43,2	43,2	43,2
16	12	43,6	43,8	43,8	43,8
18	ungeq.	44,2	44,2	44,2	44,2
18	8	44,2	44,1	44,2	44,2
18	10	44,1	44,2	44,2	44,2
12	12	44,1	44,2	44,2	44,2

Tab.101 Schichtabstände der mit Alkanolen umgesetzten n-Alkylammoniumarsenate, die aus $\text{HKAl}_2(\text{HAsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden

V. ANLIANG

1. Literaturverzeichnis

1. A.Carnot, Ann. des Mines Ser. 9, Vol. 8, 139 (1895)
2. F.A. Bannister, G.E. Hutchinson, Mineral. Mag. 28 31 (1949)
3. J.P. Smith, W.E. Brown, Am. Mineral. 44 138 (1959)
4. K.J. Hilke, Diss. Heidelberg 1966
5. J.F. Haseman, E.H. Brown, C.D. Whitt, Soil Sc. B70 257 (1950)
6. J.F. Haseman, J.R. Lehr, J.P. Smith, Soil Sc. Proc. 15 76 (1951)
7. H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse
8. W. Hintzmann, E. Ecker, N. Hoffmann, Solid State Comm. 6, 441 (1968)
9. G. Lagaly, A. Weiß, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 248 968 (1971)
10. G. Lagaly, A. Weiß, ibid. 979 (1971)
11. D. Philipp, Datensammlung mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer durch das Programmsystem DST, München 1969
12. D. Philipp, ibid
13. Programm "ANGSET" von Alan Foust, adaptiert von H. Vahrenkamp
14. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol III, 1962, Kynoch Press Birmingham, England
15. K.E. Banyard, N.H. March, Acta Cryst. 14, 357
16. H.F. Kay, M.W. Webb, N.W. Grimes, Acta Cryst. 18 740 (1965)
17. G. Huttner et al. Least-Squares-Programm zur Strukturverfeinerung
18. A.E.H. Tutton, Phil. Trans. 216 1 (1916)
19. W. Hoffmann, Z. Kristallogr. 75 158 (1930); 78 279 (1931); 82 329 (1932)
20. T.N. Margulis, D.H. Templeton, Z. Kristallogr. 117 344 (1962)
21. N.W. Grimes, H.F. Kay, M.W. Webb, Acta Cryst. 16 823 (1963)
22. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 17 1295 (1964)
23. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 17 1478 (1964)
24. M.W. Webb, H.F. Kay, N.W. Grimes, Acta Cryst. 18 740 (1965)
25. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 20 728 (1966)
26. H. Montgomery, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 20 659 (1966)
27. H. Montgomery, R.V. Chastain, J.J. Natt, A.M. Witkowska, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 22 775 (1967)
28. K.K. Kannan, M.A. Wiswamitra, Z. Kristallogr. 122 161 (1965)
29. H. Baur, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 1057 (1972)

30. H.Montgomery, R.V.Chastain, E.C.Lingafelter, *Acta Cryst.* 20 731 (1966)
31. G.M.Brown, R.Chidambaram, *Acta Cryst.* B 25 676 (1969)
32. A.A.Khan, W.H.Baur, *Acta Cryst.* B 28 683 (1972)
35. C.Rammelsberg, *Pogg. Annalen*, 68 149 (1846)
36. A.F.Joseph, W.N.Rae, *J.Chem.Soc.*, 111 196 (1917)
37. A.Glühmann, *Annalen* 65 149 (1848)
38. R.F.Jameson, J.E.Salmon, *J.Chem.Soc.*, 360 (1955)
39. B.M.Sullivan, H.F.Mc.Murdie, *J.Research Nat.Bur.Stand.* 48 (1952)
40. G.M.Lukazewski, I.P.Redfern, *J.Chem.Soc.*, 3790 (1963)
41. G.M.Lukazewski, I.P.Redfern, *Nature* 190 805 (1961)
42. A.Zalkin, H.Ruben, D.H.Templeton, *Acta Cryst.* 15 1219 (1962)
43. A.Zalkin, H.Ruben, D.H.Templeton, *Acta Cryst.* 17 235 (1964)
44. R.Hiriyana, K.Sakurai, *X-Rays* 5 85 (1949)
45. R.C.L.Mooney-Slater, *Acta Cryst.* 14, 1140 (1961)
46. W.A.Wooster, *Z.Kristallogr.* 94 375 (1936)
47. C.A.Beevers, *Acta Cryst.* 11 273 (1958)
48. *Structure Reports* 11 398
49. *Strukturberichte* 2 120 516
50. P.Kokkoros, *Practica* 13 337 (1938)
51. V.T.Allen, J.J.Fahey, M.Axelrod, *Am.Mineral.* 33 126 (1948)
52. R.C.L.Mooney-Slater, *Acta Cryst.* 20(4) 526 (1966)
53. P.Tarte, M.-Th.Paque-Ledent, *Bull.Soc.Chim.France* 1750 (1968)
54. M.-Th.Paque-Ledent, *Spectrochimica Acta*, 25 A 1115 (1969)
55. Hägele und Machatschki, *Fortschr.d.Mineralog.* 21 77
56. J.Zeman, *Experientia*, 3 452 (1947)
57. A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Clarendon Press, 1962
58. I.Sundberg, L.G.Sillén, *Ark.Kemi* 1 42 337 (1949)
59. J.Beintema, *Rec.Trav.chim. Pays-Bas* 57 155 (1938)
60. D.Mc.Lachlan, S.Chen, *Advances in X-Ray Analysis Vol 14* (1971)
61. J.Gallmeier, H.Schäfer, A.Weiß, *Z.Naturforsch.* 22b 1080 (1967)

2. Arbeitsvorschrift zur Darstellung der ternären Arsenate

Die verwendeten Reagenslösungen

H₃AsO₄-Lösung:

Die Arsensäurelösung wurde dargestellt durch Auflösen von 3As₂O₅·5H₂O Wasser. Die Konzentration der Arsensäurelösung war 1 Mol H₃AsO₄ im Liter.

AlCl₃-Lösung

Die AlCl₃-Lösung wurde durch Auflösen von AlCl₃·6H₂O in Wasser hergestellt. Die Konzentration der Lösung betrug 1 Mol Al³⁺/l.

FeCl₃-Lösung:

Die FeCl₃-Lösung wurde durch Auflösen von FeCl₃·6H₂O in Wasser hergestellt. Die Konzentration der verwendeten Lösung betrug 1 Mol Fe³⁺/l.

CrCl₃-Lösung:

Diese Lösung wurde durch Auflösen von CrCl₃·6H₂O in Wasser hergestellt. Die Konzentration der eingesetzten Lösung betrug 1 Mol Cr³⁺/l.

GaCl₃-Lösung:

Zur Herstellung wurde Ga in wenig konzentrierter HCl gelöst. Die Konzentration der eingesetzten Lösung war 1 Mol Ga³⁺/l

Die Konzentration der zur Neutralisation verwendeten MeOH-Lösungen war 1n.

Arbeitsvorschrift

In einem Becherglas wurden die in der Tabelle angeführten Volumina der Me³⁺- und der Arsensäurelösung zusammengegeben. Dann wurde mit 100 bis 200 ml Wasser verdünnt. Aus einer Bürette wurde die MeOH-Lösung tropfenweise unter

ständigem Rühren zugefügt. Der pH-Wert wurde während der gesamten Fällung mit einer Glaselektrode verfolgt. An der Eintropfstelle bildete sich ein Niederschlag, der anfangs wieder in Lösung ging. Erst von pH-Werten von 2,1 bis 2,3 ab bildeten sich stabile Niederschläge. Es wurde solange MeOH-Lösung eingetropft, bis der pH-Wert mit jedem Tropfen MeOH deutlich anstieg und die Niederschlagsmenge nicht mehr zunahm. Die End-pH-Werte für die einzelnen Ansätze sind aus der Tabelle 102 ersichtlich.

Die Niederschläge wurden dann im Trockenschrank bei Temperaturen von 60 bis 95°C unter der Mutterlauge gealtert. Dabei wurden die Gefäße mit einem Uhrglas abgedeckt. Verdunstungsverluste wurden mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Nach Tagen wandelte sich der anfangs flockige voluminöse Niederschlag zu einem feinen Kristallpulver um. Dann wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet.

	ml Me ³⁺	mlAsO ₄	Beginn d. Fällg. pH	Ende der Fällg. pH
RbAl(AsO ₄) ₂	5	10	3	3,6
KAl(AsO ₄) ₂	10	20	2,5	3,8
CsAl(AsO ₄) ₂	5	10	2,4	4,4
CsFe(AsO ₄) ₂	5	10	2,6	2,1
NaAl(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	15	30	2,3	3,0-3,2
NH ₄ Al(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	15	30	2,4	3,0
NH ₄ Ga(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	5	10	2,4	3,3
(H,K) ₃ Fe(AsO ₄) ₃ · 2H ₂ O	15	30	2,6	3,9
(H,K) ₃ (AsO ₄) ₃ · 2H ₂ O	10	20	2,6	3,0
(H,K) ₃ Al(AsO ₄) ₃ · 2H ₂ O	10	20	2,6	3,0
KHAl ₂ (AsO ₄) ₄ · 4H ₂ O	12,5	25	2,2	2,4-2,6

Tab.102 Fällungsbedingungen der einzelnen ternären Arsenate

Lebenslauf

15.4.1939 geboren in Hamburg als Sohn von Dr. Michael Gallmeier und Maria Gallmeier geb. Norden,
1945-1948 Volksschule in Ostseebad-Kühlungsborn,
1948-1950 Volksschule in Straubing,
1950-1952 Ludwig-Oberrealschule in Straubing,
1959 Abitur an der gleichen Schule,
Oktober 1959 bis März 1961 Wehrpflicht bei der Bundeswehr,
Sommersemester 1961 Immatrikulation an der Universität München,
21.11.1963 Diplomvorprüfung an der Universität München,
10.11.1966 Diplomhauptprüfung an der Universität München,
Januar bis September 1967 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Schäfer im Arbeitskreis von Prof. A. Weiß über " K_8Si_{46} - ein Silicid mit Käfigstruktur, Darstellung und Röntgenstruktur" (61),
21.3.1967 Heirat mit Ulrike Gallmeier geb. Specht.,
Januar 1968 bis April 1973 Arbeit an der vorliegenden Dissertation bei Prof. Dr. A. Weiß,
Ab Mai 1969 bis jetzt Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle,
Wintersemester 1967/68 bis jetzt Praktikumsassistent für quantitative, qualitative und präparative Chemie für Chemie- und Lehramtsstudierende.



